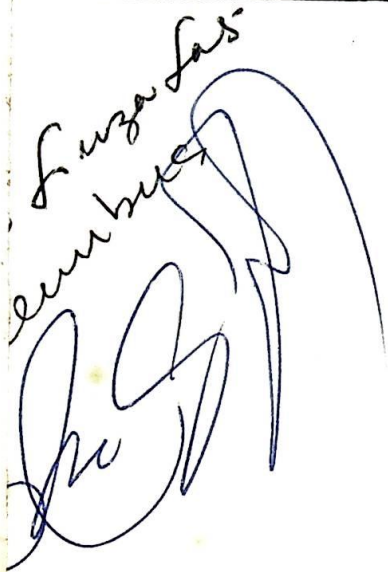


V.T. 242

93

THEREZINHA DO MENINO JESUS WAGNER DE CAMPOS

"DESENVOLVIMENTO DE MULITA A PARTIR  
DA HALOISITA DE PIEDADE, SÃO PAULO"

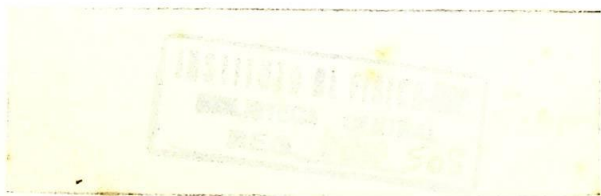
*Suzana Santos  
Lopes*  


SBI-IFUSP



305M810T0242

Dissertação apresentada ao  
Departamento de Física Experimental  
do Instituto de Física da Universi-  
dade de São Paulo, para a obtenção  
do título de Mestre em Ciências.



Orientadora: DRA HELENA LOPES DE SOUZA SANTOS

1974



## AGRADECIMENTOS

A autora agradece, em especial;

Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Helena Lopes de Souza Santos, pela valiosa orientação ao presente trabalho.

Prof. Dr. Paulo Ribeiro de Arruda, pela oportunidade da realização desta Dissertação no Centro de Microscopia Eletrônica.

Prof. Dr. Persio de Souza Santos, do Instituto de Pesquisas Tecnológicas e do Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, por ter permitido a execução da análise térmica diferencial e difração de raios-X nos Laboratórios do Agrupamento de Tecnologia Inorgânica da Divisão de Química e Engenharia Química do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo.

Sras Maria Thereza das Dores Faustino Silveira e Arlene Mayhugh, pelo auxílio prestado durante a elaboração do trabalho.

Srs Benedito Franco Barbosa e Marci Carioca do Instituto de Pesquisas Tecnológicas, pela valiosa colaboração nos ensaios da difração de raios-X e análise térmica diferencial.

Srta Margareth Miller Robertson, pelo cuidadoso trabalho de datilografia.

## RESUMO

O comportamento da caulinita quando sujeita a vários tipos de tratamentos térmicos tem sido objeto de extensivos estudos, mas as informações relativas ao mesmo comportamento para a haloisita são escassas.

O presente estudo foi realizado como uma tentativa para determinar se a mulita poderia ser visualizada em haloisitas queimadas, e no caso positivo, em que condições; também se os cristais de mulita apresentariam uma orientação em relação à estrutura original da haloisita, como é observado na caulinita.

Devido ao fato dos diagramas de difração de raios-X não evidenciarem uma orientação preferencial, o microscópio eletrônico foi utilizado para que os cristais de mulita fossem visualizados na superfície dos tubos de haloisita. Empregaram-se réplicas pré-sombreadas de carbono para a microscopia eletrônica, no estudo das transformações que ocorrem na superfície de uma haloisita brasileira especial (Piedade) após a queima a várias temperaturas, entre 1000°C e 1300°C. A identificação de fase foi realizada através de análise da difração de raios-X. Para comparação foi também estudada uma caulinita bem cristalizada e uma haloisita típica do tipo C.

Os resultados desta Dissertação indicam que:

- (A) foi possível visualizar, pela primeira vez em microscopia eletrônica, a formação de cristais de mulita a partir de uma haloisita especial, após a queima a 1200°C, 150°C mais do que para a caulinita;
- (B) os cristais de mulita a partir de 1290°C apresentaram um alto grau de orientação, sendo esses cristais observados formando entre si ângulos de 120 graus, como é observado na caulinita.

## ABSTRACT

The behaviour of kaolinite when subjected to various types of thermal treatment has been the subject of exhaustive studies, but information on the same behaviour in halloysites are scarce.

The present study was undertaken as an attempt to determine if mullite could be visualized in fired halloysites, and if so, under what conditions; also if the crystals of mullite would present some orientation related to the original halloysite structure, as it was observed in kaolinite.

Due to the failure of X-ray diffraction patterns to show the preferred orientation, the electron microscope was used to show the mullite crystals at the surface of the halloysites tubes. Pre-shadowed carbon replicas for electron microscopy were used to follow changes in surface of a special Brazilian halloysite (Piedade) after firing at various temperatures between 1000°C and 1300°C. X-ray diffraction was used for phase identification. For comparison it was also studied a kaolinite well crystallized and a typical type C halloysite.

The results of this Dissertation indicates:

- (A) it was possible visualize, for the first time in the electron microscope, the formation of mullite crystals from that special halloysite, after firing at 1200°C; 150°C more than for kaolinite;
- (B) after 1290°C, the mullite crystals present a high degree of orientation, these crystals being noted forming 120-degree angles, as it was observed in kaolinite.

## I N D I C E

INTRODUÇÃO	
CAPÍTULO I - REVISÃO DA LITERATURA.....	1
CAPÍTULO II - MATERIAIS E MÉTODOS.....	20
A- MATERIAIS	
B- MÉTODOS	
CAPÍTULO III- RESULTADOS.....	31
CAPÍTULO IV - DISCUSSÃO E CONCLUSÕES.....	40
REFERÊNCIAS .....	46
FIGURAS 1 a 41	

## INTRODUÇÃO

A séculos sabe-se que a aplicação de calor em uma argila produz modificações que a tornam uma substância completamente diferente da original. Desde que civilizações bastante remotas produziram tijolos pelo aquecimento de argilas ao sol, a humanidade tem se preocupado com a explicação da natureza dessas transformações, que convertem uma argila mole e plástica em massas duras, fortes e não plásticas. Foi, entretanto, apenas nas últimas cinco décadas que houve progresso na solução científica deste problema: essa solução veio principalmente devido à introdução de métodos físicos, tais como a análise de cristais por difração de raios-X, a análise térmica diferencial e por último a microscopia eletrônica.

A argila aquecida a altas temperaturas apresenta uma série de transformações em diversas fases cristalinas, sendo tecnologicamente, a formação de mulita a mais importante. A designação mulita deve-se à mesma formação cristalina natural encontrada na ilha de Mull, na Escócia. Na literatura existem estudos extensivos sobre a formação de cristais de mulita a partir de caulinitas após a queima a temperaturas elevadas. A difração de raios-X mostra claramente essa formação, mas falha em evidenciar se existe orientação preferencial desses cristais. Foi com auxílio da microscopia eletrônica que pôde ser constatada uma orientação preferencial apresentada pelos cristais de mulita em

relação à forma do cristal de caulinita original. Entretanto, as informações em relação à formação de mulita a partir de haloisitas são escassas, e os poucos dados existentes se referem a estudos apenas por difração de raios-X.

O objetivo desta Dissertação é:

- 1º) demonstrar a formação de mulita a partir de tubos de uma haloisita especial brasileira (Piedade), queimada a altas temperaturas, e a sua visualização no microscópio eletrônico;
- 2º) determinar em que condições se desenvolve a formação dessa mulita;
- 3º) descrever a evolução dos cristais de mulita até o momento em que apresentam uma orientação preferencial, formando entre si ângulos de  $120^\circ$ .

Como a formação de mulita em orientação preferencial a partir da caulinita, sugere a ideia de uma transformação epitaxial, é importante estabelecer se essa orientação realmente existe na haloisita de Piedade, e, existindo, tentar explicar porque não foi observada nos estudos de microscopia eletrônica de outras haloisitas.

## CAPÍTULO I - REVISÃO DA LITERATURA

### CONCEITO DE ARGILA

O nome "argila", segundo Grim (1) é usado como termo petrográfico para designar uma rocha e também para designar uma faixa de dimensões de partículas, na análise mecânica de rochas sedimentares e solos. Como termo petrográfico, é difícil de ser definido precisamente, devido à grande variedade de materiais que tem sido designados por argilas. De uma maneira geral, entretanto, o termo argila significa um material de textura fina e de baixa granulometria, que desenvolve plasticidade quando misturado com uma quantidade limitada de água. Análises químicas mostraram que as argilas são constituídas essencialmente por sílica, alumínio e água, frequentemente com quantidades apreciáveis de ferro e de metais alcalinos e alcalino-terrosos. A dificuldade dessa definição é a de que alguns materiais argilosos ou argilas não satisfazem a todas essas especificações: por exemplo, as argilas do tipo "flint" (pederneira) ou argilitos não apresentam plasticidade quando misturados com água, embora possuam os outros atributos.

Como termo de granulometria, a "fração argila" é aquela que contém as partículas de menores diâmetros. A maior dimensão das partículas da fração argila é, entretanto, definida diferentemente, dependendo do ramo da ciência. Em estudos de solos, a tendência usual é a de usar dois microns como limite superior de dimensões da "fração argila".

Argilo-minerais são os minerais constituintes



característicos das argilas, geralmente cristalinos; quimicamente, são silicatos de alumínio hidratados, contendo em certos tipos de argilo-minerais, outros elementos como magnésio, ferro, cálcio, sódio, potássio e lítio.

### MORFOLOGIA DOS ARGILO-MINERAIS

Silicatos hidratados de alumínio designados com o nome de argilo-minerais, com exceção da sepiolita e da paligorsquita, são chamados de silicatos de estrutura em camadas, em folhas, lamelares ou filossilicatos. Como em outros casos em que um grupo de átomos é organizado em arranjo lamelar, as dimensões, o grau de perfeição do reticulado cristalino e os característicos cristalográficos do mineral dependem, em grande parte, da quantidade de tensões internas resultantes do empacotamento das unidades atômicas dentro de cada camada estrutural e do papel desempenhado pelas ligações químicas entre as camadas para contrabalançar essas tensões localizadas, de modo a produzir um cristal tridimensional microscópico. Como a quantidade de tensões, a força das ligações e o "grau de cristalinidade" (+) variam consideravelmente, é natural que nos argilo minerais exista uma grande faixa de variação nessas propriedades, refletindo o grau de ordem estrutural.

Morfologia cristalina é uma das propriedades que refletem esse grau de ordem estrutural e, devido à ordem

(+) A expressão "grau de cristalinidade", por simplicidade, será usada como sinônimo de grau de desordem ao longo do eixo cristalográfico b.

de grandeza das partículas dos argilo-minerais, o microscópio eletrônico é o melhor instrumento para o estudo dessa morfologia. Devido às variações em estrutura cristalina, composição química e grau de perfeição ou de ordem do reticulado cristalino dos grupos de argilo-minerais, as características morfológicas das várias espécies de argilo-minerais variam desde o aspecto lamelar de um cristal macroscópico de mica como um extremo até o outro extremo de um gel hidratado de sílica + alumina (alofano) constituído por partículas esféricas, de estrutura amorfa aos raios-X e eletrons e somente observáveis ao microscópio eletrônico. Também devido às gradações estruturais e de composição química entre as espécies mineralógicas, uma série contínua de morfologias e de outras propriedades pode também existir nos argilo-minerais.

O estudo de diversas micrografias eletrônicas mostra diferenças morfológicas definidas, entre amostras do mesmo argilo-mineral, além das diferenças resultantes das técnicas de preparação do espécimen para o exame por microscopia eletrônica de transmissão. Os argilo-minerais existem na forma natural como aglomerados de partículas e são extremamente sensíveis a forças externas; portanto, as partículas que são examinadas por transmissão a partir de uma dispersão, frequentemente, têm um aspecto bastante diferente do apresentado por uma réplica da fratura superficial de um pedaço de argila. Obviamente, quanto mais fracas forem as ligações entre as camadas, maior será esse efeito e, conseqüentemente, determinados tipos de argilo-minerais serão mais afetados do que outros por essas forças externas. Em conclusão, é importante que cada micrografia

eletrônica seja interpretada em função do método de preparação e do seu efeito provável sobre o argilo-mineral especificamente em estudo.

#### MORFOLOGIA NA SÉRIE CAULINITA-HALOISITA

Os estudos por difração de raios-X mostraram que é possível admitir a existência de uma ordem decrescente de "graus de cristalinidade" na série caulinita-haloisita; partindo da caulinita bem cristalizada (BC), com arranjo cristalino perfeito ao longo dos três eixos cristalográficos a, b e c, passa-se à caulinita mal cristalizada (MC) com vários graus de desordem ao longo do eixo b, em seguida, à haloisita-2H<sub>2</sub>O com desordem ao longo dos eixos a e b, havendo apenas o empilhamento dos planos basais ao longo do eixo c; deixando de lado o caso da haloisita-4H<sub>2</sub>O e admitindo ser o alofano um argilo-mineral do grupo da caulinita com desordem ao longo dos três eixos cristalográficos, podemos ter teoricamente uma série praticamente contínua de perfeição, quanto ao grau de cristalinidade, indo da caulinita ao alofano, que seria a seguinte:

caulinita BC → caulinita MC → haloisita 2H<sub>2</sub>O → alofano

Essa possibilidade de uma série praticamente contínua de graus de perfeição cristalográfica entre caulinita-haloisita-alofano, foi sugerida por vários autores, dentre eles Murray (2), Silveira e Souza Santos (3) e Bates (4). De outro lado, estudos por microscopia eletrônica de caulinitas e haloisitas de diversas procedências, mostraram uma variabilidade na forma das partículas desses argilo-minerais. Uma conclusão

óbvia dessas duas observações é a existência de uma sequência paralela entre grau de perfeição do reticulado cristalino e a morfologia das partículas na série caulinita-haloisita. Exemplos dessa série podem ser encontrados nos trabalhos de vários autores, sendo o trabalho mais completo o de Bates e Comer (5), cujas conclusões podem ser resumidas da seguinte maneira: "Os autores acreditam haver no campo da caulinita uma série completa de morfologias, indo desde placas hexagonais a placas alongadas, a ripas com tendências hexagonais, a ripas encurvadas (calhas), a tubos, às formas amorfas enroladas (folhas de alface) e, finalmente, aos grãos esféricos de alofano; dos hexágonos de caulinita aos tubos da haloisita- $4H_2O$  às esferas de alofano, vários estados estruturais podem existir".

Assim, a forma lamelar de perfil hexagonal e a ausência de água entre as camadas é uma característica da caulinita, enquanto a forma tubular das partículas de haloisita e a água entre as camadas de haloisita- $4H_2O$ , seriam decorrentes das dimensões das unidades silicato e gibsite da célula unitária da haloisita (6, 7), enquanto o enrolamento parcial das partículas de caulins de grau de cristalinidade intermediário, entre caulinita bem cristalizada e haloisita seria uma decorrência desse desarranjo cristalográfico ao longo do eixo b que produziria partículas de perfil irregular, de relação diâmetro/espessura muito maior do que nas caulinitas bem cristalizadas, facilitando o enrolamento nas bordas. Muito embora, o quadro da relação "estrutura cristalina X morfologia" sugerido por Bates e Comer (5) para sistema caulinita-haloisita parecesse haver resolvido todos os problemas, novas observações experimentais em

caulins de outras regiões do mundo vieram complicar o problema, como será mostrado a seguir.

#### O PROBLEMA DA "CAULINITA TUBULAR"

Desde o início do estudo dos argilo-minerais do grupo da caulinita, foi admitido que a forma lamelar de perfil hexagonal ocorre apenas nos argilo-minerais caulinita, nacrita, diquita, enquanto a forma tubular era característica das haloisitas- $2H_2O$  e  $4H_2O$  e a esférica do alofano: as formas intermediárias entre caulinita e haloisita poderiam ter forma lamelar, de perfil irregular ou hexagonal, e mesmo um pequeno grau de enrolamento; contudo, era admitido que o enrolamento de uma partícula lamelar de caulinita (bem ou mal cristalizada) provocaria uma desordem (deslissamento do plano basal ao longo dos eixos a e b), devido à curvatura das células unitárias em torno do eixo longitudinal da partícula tubular. Muito embora ninguém conseguisse realizar experimentalmente tal fato (enrolar partículas de caulinita), nem sintetizar haloisita, alguns trabalhos (8, 9) representariam uma tentativa objetiva nesse sentido. Entretanto, experimentalmente, nada havia em contrário ao fato seguinte: toda a caulinita é constituída por partículas lamelares e toda a haloisita é constituída por partículas tubulares. Desta forma, as expressões "caulinita tubular" e "haloisita lamelar" não teriam sentido.

Em 1954, um grupo de pesquisadores japoneses (10, 11) estudando um caulim de Hong-Kong por difração eletrônica obtiveram resultados que indicavam a possibilidade da existência de um mineral com duas camadas de caulinita por célula triclinica, como é usual na caulinita; entretanto, o difrato -

grama de eletrons havia sido feito em uma partícula tubular, sugerindo a idéia de que uma caulinita tubular existiria nesse caulim.

Na Bélgica, De Keyser estudando o caulim frances de Les Ezyiês, observou um difratograma de raios-X de caulinita bem cristalizada, enquanto a microscopia eletrônica revelava a presença de partículas tubulares, o que também indicaria a existência de uma "caulinita tubular" no caulim de Les Ezyiês (12, 13).

No Brasil, Visconti e colaboradores no Instituto Nacional de Tecnologia, estudando caulins primários do Rio de Janeiro, São Paulo e Minas Gerais, obtiveram resultados semelhantes aos de De Keyser (14, 15) os quais indicariam a presença de "caulinita tubular" em caulins primários brasileiros da região Centro-Sul.

Brindley e Comer estudaram o caulim de Les Ezyiês, mostrando que o caulim apresentando difratograma de caulinita bem cristalizada continha abundante caulinita lamelar hexagonal além da haloisita- $2H_2O$  e que difratograma de raios-X idêntico podia ser obtido com uma mistura contendo 40 a 50% em peso de caulinita bem cristalizada e de 50 a 60% de haloisita- $H_2O$  (16). Urban (17) mostrou que o mesmo acontecia nos caulins brasileiros estudados por Visconti e colaboradores.

O problema da existência de uma "caulinita tubular" nos caulins primários usados como matérias primas cerâmicas em São Paulo, e da importância da influência desse "mineral peculiar" nas propriedades cerâmicas dos referidos caulins, tornou-se evidente nos estudos sistemáticos de Angeleri, Souza San-

os e colaboradores (18 a 29). Esse problema foi estudado por Souza Santos e Souza Santos nos laboratórios de Brindley e Coe na Pennsylvania State University nos Estados Unidos; sendo tratadas duas questões experimentalmente:

- a) quais eram as proporções ponderais de caulinita e de haloisita-2H<sub>2</sub>O numa mistura, para poderem ser detetadas por meio da microscopia eletrônica e da difração de raios-X;
- b) porque os caulins primários brasileiros apresentando um difratograma de raios-X de caulinita bem cristalizada apareciam como tubos nas micrografias eletrônicas.

A primeira parte do problema teve uma solução muito interessante: foi observado que a haloisita-2H<sub>2</sub>O de um caulim primário de Sta Helena, Juiz de Fora, Minas Gerais tinha um difratograma de raios-X intermediário entre uma caulinita mal cristalizada da Georgia e uma haloisita-2H<sub>2</sub>O típica norte-americana; por microscopia eletrônica os tubos da haloisita brasileira eram mais longos e de maior diâmetro do que os tubos da haloisita norte americana. Desta forma, o difratograma de raios-X de uma mistura de 40% (em massa) de caulinita BC com 60% de haloisita norte americana é igual ao difratograma de uma mistura de 25% de caulinita BC e 75% de haloisita de Juiz de Fora; de outro lado, pequenos teores (abaixo de 5%) de haloisita ou de caulinita podem ficar mascarados no difratograma de raios-X, enquanto técnicas de preparação quantitativas (réplica ou aerosol) para microscopia eletrônica podem revelar a presença dessas partículas de caulinita ou haloisita, pois estas podem ser caracterizadas pelas morfologias específicas.

Portanto, ficou claro que, para provar experi-

entalmente, a existência de uma "caulinita tubular" é necessã-  
io provar antes a ausência, no caulim de caulinita lamelar nor  
al, por meio de técnicas quantitativas de microscopia eletrôni  
a, mesmo que o difratograma de raios-X seja o de uma caulinita  
em cristalizada (30).

A segunda parte do problema foi estudada em cau  
ins primários de São Paulo, Rio de Janeiro e Minas Gerais que  
presentaram difratogramas de caulinita bem cristalizada: exami  
ados por técnicas de preparação para microscopia eletrônica ,  
sando rēplica ou aerosol, todos revelaram a presença de placas  
exagonais de caulinita e tubos de haloisita- $2H_2O$ ; por uma tēc  
ica de separação por sedimentação em meio aquoso das amostras  
efloculadas com polifosfatos, foram obtidas separações de fra  
ões constituídas apenas por haloisita- $2H_2O$  do tipo C, igual ã  
loisita do caulim de Sta Helena. Esse trabalho (31) demonstrou  
e, nos caulins brasileiros estudados, as partículas tubulares  
o de haloisita- $2H_2O$  do tipo C e não de "caulinita tubular".

#### LOISITA DE PIEDADE, São Paulo

Um caulim de Piedade, estado de São Paulo, foi  
entificado como sendo constituído por argilo-minerais do gru  
da caulinita, pela composição química e pela difração de  
ios-X; contudo, essa argila apresentava um comportamento es  
cial: a) reflexões basais 001 e 002 agudas e muito intensas,  
que a caracterizava como caulinita;

b) forma tubular das partículas constituintes, visível  
ē no microscópio óptico, característica das haloisitas;

c) parte da argila ē expansível com glicol etilênico,  
resentando, mesmo no estado natural, características da halo  
ta- $4H_2O$  ou endelita.



Difratogramas de raios-X de fibra e diagramas de difração de elétrons, entretanto, mostraram que o argilo-mineral tem o tipo de organização cristalina (ou de desordem) próximos aos da haloisita, o que levou à classificação dessa argila como sendo uma mistura natural de haloisitas- $2H_2O + 4H_2O$ , constituídas por partículas fibrilares de excepcional comprimento (32), como se rá mostrado adiante nas Figuras; portanto, a possibilidade de uma "caulinita tubular" levantada para o caulim de Hong-Kong continuava a existir.

#### "HALOISITA LAMELAR" DE POÇOS DE CALDAS, Minas Gerais

Em tese de Doutorado sobre a composição mineralógica das argilas do Planalto de Poços de Caldas, Moniz (33), assinalou a existência de uma "haloisita lamelar", provavelmente de origem hidrotermal, caracterizada pela forma lamelar, de perfil irregular de suas partículas e pelo difratograma de raios-X típico de haloisita- $4H_2O$ , expansível com glicol etilênico. Material semelhante foi descrito por Kunze e Bradley (34), em um solo do Texas. Estudos detalhados por Souza Santos, Souza Santos e Brindley (35) do argilo-mineral de Poços de Caldas mostraram ser um material intermediário em propriedades entre caulinita e haloisita- $4H_2O$ .

#### NOMENCLATURA E CLASSIFICAÇÃO NO SISTEMA CAULINITA-HALOISITA

Esses fatos experimentais mostraram ser o problema da nomenclatura e da classificação dos argilo-minerais caulinita e haloisita mais complexo do que se pensava até o trabalho de Bates e Comer (5), necessitando uma revisão completa; ma sugestão nesse sentido foi feita por Brindley e Souza Santos

na reunião em Israel, do Comitê Internacional pour l'Étude des Argiles (36).

### NOMENCLATURA E CLASSIFICAÇÃO NO SISTEMA CAULINITA-HALOISITA

Os problemas de classificação e nomenclatura aparecem por não existir invariavelmente uma relação unívoca entre grau de ordem estrutural (ou de ordem de empilhamento das camadas), a morfologia da estrutura cristalina das partículas (tal como é revelada pela morfologia) e as propriedades características de contração e expansão das camadas lamelares estruturais.

O problema fundamental da classificação experimental dos argilo-minerais caulinita-haloisita-endlita levou a proposta de Souza Santos, Souza Santos e Brindley (35) quanto a catalogação em quatro compartimentos ou caixas numeradas respectivamente de 1 a 4, da maneira seguinte:

caixa 1 - Argilo-minerais com  $d(001)$  entre  $7,15 \text{ \AA}$  e  $7,20 \text{ \AA}$ , com formas lamelares ou aproximadamente lamelares.

caixa 2 - Argilo-minerais com  $d(001)$  entre  $7,20 \text{ \AA}$  e  $7,50 \text{ \AA}$ , com formas tubulares, encurvadas ou enroladas de diversas maneiras.

caixa 3 - Argilo-minerais com  $d(001)$  de cerca de  $10 \text{ \AA}$  com formas lamelares ou aproximadamente lamelares.

caixa 4 - Argilo-minerais com  $d(001)$  de cerca de  $10 \text{ \AA}$  com formas tubulares, encurvadas ou enroladas de diversas maneiras.

### TRANSFORMAÇÕES TÉRMICAS

Um dos problemas de maior interesse dos ceramistas é o que ocorre quando as argilas são queimadas a várias temperaturas, além do intervalo de temperatura onde a estrutura cristalina

o argilo-mineral se rompe. Assim, um dos estudos mais importantes no campo da tecnologia cerâmica é o da série de reações físico-químicas sofridas pela caulinita ao se transformar em mulita, pois as caulinitas são largamente utilizadas na manufatura de produtos cerâmicos. Essa transformação vem sendo, há muito tempo, extensivamente estudada por diversos pesquisadores. Grimm (1) e mais tarde Brindley e Nakahira (37) sumarizaram as várias conclusões obtidas nessas reações. Os métodos de difração de raios-X foram usados para seguir as fases cristalinas e amorfas de transformação que ocorrem no aquecimento. Entretanto, como existem poucos dados de difração de raios-X obtidos da caulinita aquecida no intervalo de temperaturas a partir da perda da água de hidroxilas (acima de 500°C) até cerca de 1200°C, as opiniões, quanto à sua interpretação, são controvertidas. Em temperaturas da ordem de 1200°C, são desenvolvidas mulita e crisobalita a partir da caulinita; a incerteza diz respeito aos características (ou ordem) do material resultante, quando a caulinita é aquecida no intervalo de temperaturas desde a desidratação até cerca de 1200°C. Muitos investigadores eram da opinião de que, em seguida à perda de hidroxilas, o material era uma mistura, não-cristalina ou amorfa, de alumina e sílica, denominada metacaulinita (metakaolin). Em 1939, Tscheiswili e colaboradores (38) provaram que esse material possuía alguma estrutura residual, relacionada com a da caulinita, e, a partir dessa evidência, sugeriram uma estrutura cristalina na qual o reticulado cristalino de silício (isto é, contendo Si, Al e O) da caulinita permanecia intacto, na sua maior parte, após a desidratação. Estudos por microscopia eletrônica, particularmente aqueles de Comeforo, Fischer

e Bradley (39), mostraram que as partículas de caulinita retinham o seu contorno hexagonal, bem acima da temperatura de desidratação, na fase da metacaulinita. Esses autores ainda observaram que as mulitas, que apareciam nos diagramas de difração de raios-X, após o aquecimento a 980°C, se desenvolvem como cristais em forma de agulha, os quais são orientados em direções relacionadas com a forma hexagonal da caulinita original; mais tarde, Comer e colaboradores (40) ilustraram esses pontos com excelentes micrografias eletrônicas de réplicas de cristais de caulinita transformada em mulita. Em 1959, Brindley e Nakahira (37) apresentaram dados da difração de raios-X para a metacaulinita, derivada de monocristais da caulinita, indicando que aquela possui regularidade bi-dimensional no plano cristalino ab e ausência de regularidade na terceira dimensão. Assim, a estrutura em camadas da caulinita persiste na metacaulinita, mas o colapso da estrutura cristalina das camadas lamelares destrói a periodicidade das mesmas na terceira dimensão. Esses autores propuseram um modelo estrutural para a metacaulinita.

A temperaturas de cerca de 950°C, a caulinita experimenta uma reação exotérmica nítida, o que provocou muita discussão quanto à sua explicação. Insley e Ewell (41) e vários outros pesquisadores (42, 43) atribuíram essa reação à formação da alumina-gama. Outros investigadores discordaram desta conclusão pois, quando alumina amorfa pura é aquecida, a alumina-gama se cristaliza em um grande intervalo de temperaturas e não apenas a 950°C; além disso, a alumina-gama possui uma estrutura diferente da que seria deduzida da nitidez e da alta intensidade dessa reação exotérmica. Comer e colaboradores (39) con-

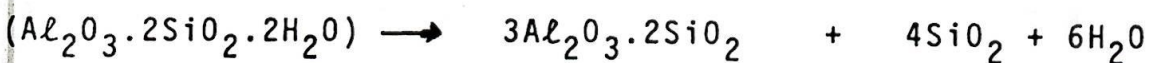
cluíram que essa reação exotérmica pode ser explicada pela formação de núcleos de cristalização da mulita. A dificuldade para essa explicação é a de que os diagramas de raios-X obtidos do material aquecido não revelam linhas definidas de difração.

Johns (44) também considerou a reação exotérmica como devida à nucleação da mulita e que um aquecimento mais prolongado ou a temperaturas mais altas seria necessário para o desenvolvimento, isto é, crescimento dos cristais de mulita, na extensão requerida para as características de uma boa difração de raios-X. Vários investigadores, como Grim e Kulbicki (45), Roy e colaboradores (46) e Gerard-Hirne e Meneret (47), apresentaram dados em favor dessa interpretação. Todos os investigadores, entretanto, concordam que, a temperaturas da ordem de 1200°C, qualquer alumina-gama que pudesse estar presente desapareceria, sendo formadas as fases cristalinas mulita e cristobalita. A questão essencial seria se a alumina-gama é uma fase intermediária, formada da metacaulinita e a partir da qual a mulita e a cristobalita se desenvolveriam.

Brindley e Nakahira (37) investigaram esse problema em grande detalhe, obtendo excelentes dados de difração de raios-X a partir de monocristais de caulinita, e apresentaram um novo conceito da transformação da caulinita em mulita. De acordo com esses autores, a cerca de 950°C, a metacaulinita se altera formando alumina-gama, sendo a brusca reação exotérmica uma consequência dessa formação. Concluíram ainda mais que a alumina-gama possui uma estrutura do tipo espinélio ( $MgO \cdot Al_2O_3$ ) que é realmente, composta por sílica e alumina. Sugeriram uma transformação estrutural relativamente simples, a partir da estrutura da

metacaulinita até a estrutura cúbica tipo espinélio contendo sílica. De acordo com esses autores, acerca de 1050°C, a estrutura espinélio se transforma numa fase mulita. A sílica é eliminada progressivamente, à medida que a metacaulinita se transforma primeiramente na fase alumina-gama e em seguida em mulita. Acima de cerca de 1100°C, a sílica descartada aparece nos dados da difração eletrônica como cristobalita. De 1200°C a 1400°C existe crescimento contínuo de cristais de cristobalita e de mulita. A temperaturas baixas, a mulita poderia conter excesso de sílica distribuída entre os interstícios do seu reticulado, que seria descartada, à medida que a temperatura aumentasse.

A seguinte equação química poderia representar o efeito da temperatura sobre a caulinita e/ou haloisita-2H<sub>2</sub>O :



caulinita e/ou  
haloisita-2H<sub>2</sub>O

mulita

cristobalita

Em virtude de suas observações experimentais, Brindley e Nakahira (37) assinalaram que a composição da mulita pode atingir a  $3Al_2O_3 \cdot 1,5SiO_2$

A possível influência do efeito da variação na cristalinidade da caulinita sobre as fases formadas ou de altas temperaturas foi investigada por Glass (48), Johns (44) e por Roy e colaboradores (46). Em geral, todos esses investigadores mostraram que a partir de temperaturas da ordem de 1200°C a mulita e a cristobalita são desenvolvidas, não importa qual a ordem da cristalinidade da caulinita. Mostraram ainda que os diagramas de difração de raios-X da caulinita bem cristalizada, aquecida logo

após a reação exotérmica, apresentam muito mais frequentemente linhas de mulita do que os difratogramas de caulinitas mal organizadas apresentam em condições idênticas.

Vários investigadores estudaram a influência de traços de impurezas, sobre a reação da caulinita a altas temperaturas. Bertorelli e Williams (49) afirmaram que a formação de mulita é acelerada pelo aquecimento na presença de gases inertes. Caillère e colaboradores (50) e Meneret (51) mostraram que pequenas quantidades de certas impurezas, podem afetar grandemente a intensidade da reação exotérmica a 975°C. Parmelee e Rodriguez (52) mostraram que o zinco, o lítio, o magnésio, o ferro, o manganês e o molibdênio favorecem bastante a formação da mulita a partir da caulinita; o boro e cálcio apenas ligeiramente; o sódio, o potássio, o titânio e o estanho retardam a sua formação e a influência relativa desses elementos varia com a temperatura.

Em geral, as reações a altas temperaturas da haloisita- $2H_2O$  são as mesmas da caulinita. Entretanto, o conhecimento em relação à natureza das reações a altas temperaturas na haloisita é muito mais escasso do que na caulinita. De acordo com Brindley e Nakahira (53) a água de hidroxilas é perdida no aquecimento da haloisita a temperaturas acima de 450°C com uma energia de ativação de 55 kcal/mol requerida para a desidroxilação. Seguindo a perda da água de hidroxilas, uma fase pouco organizada se desenvolve, provavelmente semelhante àquela da metacaulinita. De acordo com Roy e colaboradores (46) essa fase da metacaulinita persiste somente a temperaturas da ordem de 675° a 700°C, quando é destruída essa ordem e a alumina-gama

espinélica se desenvolve simultaneamente. De acordo com esses autores, a fase alumina-gama espinélica persiste até cerca de 950°C, quando desaparece com a nucleação da mulita. Richardson (42), e mais tarde Glass (48), chegaram a conclusões um pouco diferentes. Conforme esses autores, a alumina-gama espinélica não se desenvolve até cerca de 950°C, sendo o seu desenvolvimento o responsável pela brusca reação exotérmica nessa temperatura. Stubican e Gunthard (54) indicaram, com base na espectroscopia no infravermelho, que a água absorvida está presente na haloisita até o seu aquecimento a 850°C, enquanto na caulinita bem organizada essa água não existe em material aquecido acima de 650°C. Portanto, é necessária a realização de mais pesquisas para elucidar a natureza dos produtos resultantes após a haloisita ter sido desidratada e aquecida nesse intervalo da intensa reação exotérmica. A presença de traços de elementos parece ter o mesmo efeito sobre as fases formadas a altas temperaturas na haloisita como foi demonstrado na caulinita, excepto que os aditivos são um pouco mais eficientes na haloisita (55, 56, 57).

Assim, o desenvolvimento das fases a altas temperaturas tem sido muito cuidadosamente estudado por difração de raios-X e análise térmica diferencial, mas comparativamente pouco tem sido realizado com o microscópio eletrônico para o conhecimento de como as novas fases são distribuídas no espécimen queimado. Em um dos primeiros estudos por microscopia eletrônica sobre a caulinita queimada em altas temperaturas, foi observado por Eitel, Müller e Radczewski (58), que a morfologia hexagonal da caulinita persistia na fase da metacaulinita. Em estudos posu



teriores, Eitel e Kedesdy (59), observaram no microscópio eletrônico, em espécimens preparados por réplicas, a formação de núcleos de mulita sobre as partículas de caulinita queimadas a temperaturas entre 950 $^{\circ}$ C e 1000 $^{\circ}$ C. A temperaturas mais altas, até 1200 $^{\circ}$ C, cristais em forma de agulhas podiam ser distinguidos, sem apresentarem, porém, evidência de orientação preferencial. Em um estudo por Lundin (60) foi observado que não havia evidência de orientação preferencial da fase mulita, enquanto que em um estudo posterior sobre a textura de corpos cerâmicos(40) foi mostrado que as agulhas de mulita se organizavam, algumas vezes, em uma configuração hexagonal. Comeforo, Fischer e Bradley (39), examinaram no microscópio eletrônico amostras dispersas de caulinita após a queima e, mostraram pela primeira vez, que as agulhas de mulita que se formavam, se apresentavam alinhadas preferencialmente em uma configuração hexagonal, seguindo os contornos das partículas originais da caulinita. No Brasil, a mulitização dos caulins primários brasileiros contendo haloisita do tipo C foi estudada pela primeira vez por Visconti e colaboradores (61, 62). Em 1960, Comer (63, 64) realizou estudos sistemáticos e detalhados para determinar em que condições a mulita se formava a partir das partículas de caulinitas queimadas, mostrando que havia uma orientação relacionada com a estrutura original da caulinita. Brindley e Nakahira (37) haviam afirmado que a fase mulita, que se formaria por difusão da sílica a partir da estrutura de espinelio, devia também apresentar uma orientação preferencial. Quando o diagrama de difração de raios-X deixou de mostrar essa orientação, foi oferecida como explicação provável o fato de que a mulita é orientada em três direções a 120 $^{\circ}$  uma em relação à ou -

tra, e no volume relativamente grande examinado com os raios-X, o caracter em mosaico do material daria um espalhamento angular considerável em cada uma das direções. Desde que a presença de mulita em orientação preferencial apoiaria a ideia de um tipo de transformação epitaxial, isto é, orientada pela estrutura cristalina lamelar da caulinita, seria importante demonstrar se essa orientação realmente existia. Devido à não possibilidade dos diagramas de raios-X mostrarem essa orientação preferencial, tornou-se necessário usar o microscópio eletrônico de transmissão para a visualização das agulhas de mulita nas superfícies das placas de caulinita. Os resultados dos estudos de Comer demonstraram:

- a) que as caulinitas mal cristalizadas, de partículas de pequenas dimensões, perdem seus contornos a temperaturas abaixo daquela na qual a fase mulita pode ser detectada por difração de raios-X ou por microscopia eletrônica de transmissão;
- b) que a mulita se forma sobre as placas lamelares, de perfil hexagonal, da caulinita bem cristalizada com uma orientação relacionada com aquela do cristal da caulinita original.

## CAPÍTULO II - MATERIAIS E MÉTODOS

### A - MATERIAIS

1) Haloisita de Piedade - Estado de São Paulo, coletada na estrada de Sorocaba-Piedade pelo Eng<sup>o</sup> Antonio Mendes, de Sorocaba; a amostra utilizada foi a mesma estudada por Souza Santos, Brindley e Souza Santos (32). Essa haloisita possui um apreciável grau de regularidade estrutural e é classificada como pertencente ao tipo C (36).

2) Haloisita de Capão Bonito - Estado de São Paulo. Caulim primário, de origem granítica, da Fazenda Argentina, de propriedade de M.C. Oliveira, município de Capão Bonito, Estado de São Paulo (65). Esta é uma haloisita- $4H_2O$  que se transforma em haloisita- $2H_2O$  do tipo D, quando seca ao ar (15<sup>o</sup> a 25<sup>o</sup>C), devido a uma desidratação parcial; geralmente, a amostra pode ser reidratada, pelo menos parcialmente, para a forma  $4H_2O$  pelo umedecimento com água. A amostra utilizada foi a mesma anteriormente estudada por Souza Santos e Souza Santos (65).

3) Caulim do Equador - Estado do Rio Grande do Norte (RN). Caulim coletado no lugar denominado Alto dos Mamões, município do Equador, Rio Grande do Norte, em propriedade pertencente ao Sr. José Marcelino. A amostra utilizada foi a mesma estudada pelo Eng<sup>o</sup> Heber Carlos Ferreira sob a denominação de RN-6. É classificada como caulinita do tipo A (66).

## B - MÉTODOS

A análise térmica diferencial e a difração de raios-X, juntamente com a microscopia eletrônica, são métodos fundamentais na identificação e caracterização dos argilo-minerais (1). Assim, esses três métodos foram utilizados no estudo do problema e serão resumidamente descritos a seguir.

### Análise térmica diferencial

A análise térmica diferencial é um método de estudo de materiais, que tem por objetivo conhecer o seu comportamento térmico (as transformações endo e exotérmicas) quando submetidos a uma elevação controlada da temperatura (cerca de 10º a 12ºC/minuto). Baseia-se no fato de que os materiais, quando em temperaturas mais elevadas do que a do ambiente (15º-30ºC), podem sofrer modificações de estado físico, de estrutura cristalina (transformações físicas) e de composição química (transformações químicas), que se revelam por fenômenos endotérmicos ou exotérmicos, detectáveis por meio de pares termo-elétricos em oposição, instalados dentro das substâncias em estudo e ligados a galvanômetros sensíveis.

A identificação de argilo-minerais "puros" é bastante precisa pela posição, forma e intensidade dos picos endo e exotérmicos dos termogramas. Entretanto, no caso de misturas, a análise térmica diferencial não fornece uma diferenciação muito precisa, porque a posição e a intensidade dos picos endo e exotérmicos podem ficar muito superpostas. Há casos em que a análise térmica diferencial fornece mais informações que a difração de raios-X; isto acontece, por exemplo, na identifi-

cação da presença de pequena quantidade de hidróxido de alumínio cristalino em argilas e bauxitos. Além disso, a análise térmica diferencial é um instrumento de pesquisa muito útil em cerâmica, pois permite acompanhar as transformações e reações químicas sofridas pelos componentes da massa cerâmica (geralmente constituída por argilas, caulins, quartzo, feldspatos e outros componentes como talcos e carbonatos alcalino-terrosos) durante a queima para formar os componentes cristalinos e amorfos do corpo cerâmico.

Os termogramas das argilas industriais, quando utilizados isoladamente não são suficientes para a identificação da espécie mineralógica, mas permitem uma classificação geral como foi mostrado por exemplo por Vieira de Souza e Souza Santos (67) para argilas cerâmicas.

#### Aparelhagem da análise térmica diferencial

A análise térmica diferencial foi efetuada utilizando-se o aparelho construído por Kapel e Souza Santos (68) no Agrupamento de Tecnologia Inorgânica da Divisão de Química e Engenharia Química do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo. Esse aparelho consta de: (a) forno elétrico; (b) bloco de análise diferencial; (c) galvanômetro; (d) pirômetro (Milivoltômetro) (68, 69).

O aparelho de análise térmica diferencial (Figura 1A), consiste de um bloco de metal refratário (níquel) com duas cavidades de igual volume dispostas simetricamente; numa delas é colocado o material termicamente inerte, tal como o óxido de alumínio cristalino corindon, ou  $Al_2O_3$ -alfa, que funciona

como padrão, e na outra, é colocada a argila em estudo, previamente reduzida a pó, por trituração num almofariz. Em cada cavidade é colocado um par termo-elétrico de cromel-alumel, os quais são ligados em oposição; entre esses pares é colocado um galvanômetro de escala graduada, em série com sua resistência crítica.

O sistema assim montado permite detectar pequenas diferenças, para mais ou para menos, da força eletromotriz e, portanto, da temperatura da argila em relação ao corindon-padrão. O aquecimento é realizado por intermédio de um forno de resistência elétrica cuja velocidade de aquecimento é de 20°C por minuto e as temperaturas são lidas por meio de um pirômetro termoelétrico. O sistema é calibrado de modo que a inversão de quartzo-alfa em quartzo-beta, que se dá a 573°C, seja registrada como uma deflexão do galvanômetro, com o máximo a 570°C. O sentido das deflexões no sistema é acertado de modo que a deflexão registrada pelo galvanômetro se dê para a direita quando o quartzo alfa se transforma endotermicamente em quartzo beta. Anotam-se as deflexões do ponteiro do galvanômetro para cada 10°C de elevação de temperatura no pirômetro: deste modo, obtêm-se uma série de valores de temperatura (de 200 a 1050°C para o caso de cromel-alumel) e de deflexões do galvanômetro. A partir dos valores experimentais, constroi-se um gráfico, denominado termograma, colocando-se em abscissas as temperaturas e em ordenadas as deflexões, sendo as transformações exotérmicas consideradas positivas e as endotérmicas negativas (Figura 1B).

Para o ensaio, as argilas são trituradas num almofariz até ficarem reduzidas a pó, e colocadas numa das cavi-

ades do bloco do aparelho, sendo compactadas por meio de um cilindro metálico. As outras duas câmaras foram preenchidas com xido de alumínio alfa (corindon) termicamente inerte. O conjunto todo foi aquecido com uma velocidade constante de elevação de temperatura de 120°C por minuto, até a temperatura de 1050°C (limite do cromel-alumel).

### Difração de raios-X

Se os átomos de um material estiverem organizados em arranjos regulares, como ocorre nos cristais e se a orientação for favorável, parte das ondas espalhadas será grandemente reforçada por outras, em direções específicas. A relação entre os espaçamentos interplanares do cristal, o comprimento de onda do feixe de raios-X incidente, e o ângulo entre o eixo e os planos de difração é dada pela Lei de Bragg:

$$2d \cdot \sin\theta = n\lambda$$

onde  $d$  é a distância entre os planos difratados,  $\theta$  é o ângulo de Bragg formado pela direção do feixe incidente com o plano de difração,  $\lambda$  é o comprimento de onda do raio-X empregado, e  $n$  é um número inteiro para as interferências construtivas. Geralmente  $d$  e  $\lambda$  são expressos em angstroms.

Muitos materiais cristalinos, como os argilo-minerais, somente podem ser obtidos como um conjunto de micro-cristais; nesses casos, mesmo com os cristais orientados, o diagrama de difração de raios-X é denominado diagrama de pó ou de Debye-Scherrer. O diagrama de pó pode ser obtido usando-se a câmara de pó e registrando-se numa fita de filme fotográfico ou utilizando-se um goniômetro com contador Geiger e registro grã-

ico, obtendo-se então um difratograma de raios-X (70).

O difratograma de raios-X, no caso da câmara de  $\theta$  é constituído por um sistema de linhas de interferência consrutiva com intensidades diferentes; para um dado comprimento de onda  $\lambda$  da radiação X, o ângulo de Bragg  $\theta$  é usado para a medição experimental das distâncias interplanares d, que dão interferência construtiva. Na geometria do difratôgrafo a relação utilizada é  $\text{tg } 2\theta = D/2R$  (71).

A difração de raios-X foi feita utilizando um difratôgrafo Philips, com radiação K-alfa de cobre ( $\lambda=1,5418\text{\AA}$ ), trabalhando sob tensão de 40 kV e corrente de 16 mA. O registro de interferência de difração foi obtido através de um contador Geiger acoplado a um registrador gráfico. A velocidade de varredura foi de um grau (de  $2\theta$ ) por minuto, entre os ângulos de  $2\theta$  60°.

No caso do difratôgrafo de raios-X, o espécimen deve ser plano. As argilas foram trituradas num almofariz, passadas em peneira USS nº 200 (abertura de 0,074 mm), colocadas numa lâmina de vidro onde existe uma cavidade de perfil retangular e alisadas por outra lâmina de vidro, para se tornarem placas, o que vai permitir a obtenção de picos (interferências consrutivas) (001) e (002) de maior intensidade. A lâmina contendo a argila foi então colocada no difratômetro, e submetida à difração de raios-X.

Analizamos a haloisita de Piedade (32) e comparativamente fizemos a difração de uma caulinita de placas hexagonais (RN) (66) e de uma haloisita típica de tubos curtos (CB) (65). Os três espécimens foram estudados após aquecimento a 110°, 600°, 1000°, 1100°, 1200°, 1300° e 1400°C. Foram preparadas amostras —



ras em duplicatas, sendo uma delas aquecida até a temperatura desejada e permanecendo durante três horas a essa temperatura e depois resfriada, enquanto que a outra sofreu aquecimento acumulativo, de três horas em cada temperatura estudada, resfriada, e reauecida sucessivamente até 1400°C.

Uma vez obtido o difratograma de raios-X de um argilo-mineral, este pode ser identificado a partir de seus picos de reflexão basais mais intensos, se determinarmos suas distâncias interplanares, que se encontram tabeladas em função do ângulo  $2\theta$  (72).

#### Microscopia eletrônica de transmissão

O microscópio eletrônico utilizado para a obtenção das micrografias foi um microscópio de transmissão Siemens, Elmiskop I. O microscópio eletrônico consta essencialmente de três partes: sistema de iluminação, sistema de formação da imagem e sistema de conversão da imagem (Figura 2).

Sistema de iluminação - É formado por um filamento extremamente fino de tungstênio, em forma de V, mantido em alto vácuo, colocado dentro de um cilindro que está a um potencial negativo em relação ao filamento. Devido a este potencial negativo, o campo produzido abaixo da abertura do cilindro funciona como uma lente eletrostática que produz um "crossover" de pequena abertura em um ponto abaixo da abertura do cilindro. Logo abaixo do "crossover", está o anodo ligado à terra, que funciona como um colimador para o feixe de eletrons. As lentes condensadoras que se encontram abaixo do anodo, colimam uma vez mais o feixe de eletrons, sendo também usadas para controlar a intensidade de iluminação

bem como a abertura relativa de iluminação do objeto. O diâmetro da abertura circular do condensador é da ordem de 0,25 mm.

Sistema de formação da imagem - O porta-objeto se encontra abaixo das lentes condensadoras. Os eletrons, após atravessarem o objeto, entram no campo produzido pela lente objetiva e vão produzir a primeira imagem, também denominada imagem intermediária: esta imagem é real e pouco ampliada; o aumento é da ordem de 100 a 300 vezes. Uma abertura de diâmetro geralmente de 50  $\mu\text{m}$  é usada para interceptar eletrons de grande espalhamento. Os eletrons passam pela lente projetora onde são focalizados no seu plano imagem para formar a imagem eletrônica final, grandemente ampliada. O aumento total dado pelo sistema de formação da imagem é o produto dos aumentos dados pela lente objetiva e pelas lentes projetoras. No microscópio Siemens Elmiskop I o aumento vai de 500 até 160.000 vezes.

Sistema de conversão e registro da imagem - Um anteparo fluorescente colocado depois da lente projetora converte a imagem eletrônica em imagem fotônica visível ao olho humano. Abaixo do anteparo fluorescente há uma chapa fotográfica que registra a imagem final.

Todo o sistema descrito deve estar em alto vácuo, melhor do que  $10^{-4}$  mm de mercúrio, porque o caminho livre médio dos eletrons é muito pequeno em presença do ar e é grandemente aumentado no vácuo.

O espécimen foi triturado num almofariz para quebrar os grandes agregados. Devido à estrutura altamente fibrosa da haloisita de Piedade, para se obter uma melhor trituração,

o espécimen foi umedecido com água destilada e novamente triturado até se obter uma pasta homogênea. Em seguida, foi adicionada mais água destilada para a obtenção de uma suspensão aquosa de argila de alta concentração, que foi colocada sobre a superfície de placas de platina, de tal modo que, com a evaporação da água, na atmosfera ambiente, grande parte da platina ficasse recoberta pelo pó. A seguir, a platina, contendo o espécimen seco, foi colocada num forno e aquecida, em ciclos de dez horas, no intervalo de temperatura de 800°C a 1300°C, sendo que a elevação da temperatura foi da ordem de 100°C por hora. O espécimen foi conservado no forno até que, por resfriamento, atingisse novamente a temperatura ambiente.

A haloisita de Piedade foi submetida a tratamentos térmicos em forno elétrico listados a seguir:

- a - 1200°C por sete horas, num aquecimento total de dez horas, seguido por resfriamento.
- b - 1250°C por três horas, num aquecimento total de onze horas.
- c - 1260°C por três horas, num aquecimento total de dez horas e trinta minutos.
- d - 1290°C por sete horas, num aquecimento total de onze horas.
- e - 1290°C por sete horas e trinta minutos, num aquecimento total de dez horas e trinta minutos.
- f - 1300°C por sete horas, num aquecimento total de dez horas.

Após o aquecimento, foi aplicada às superfícies das argilas a técnica de réplica pré-sombreada de carbono de Comer e Turley (73), como se segue (Figura 3): o espécimen foi colocado numa unidade de alto vácuo (inferior a  $10^{-4}$  mm de mercúrio) e vaporizada com platina segundo um ângulo de 20°, usando-

se uma quantidade de platina suficiente para a deposição de um filme de 6 a 8 angstroms de espessura.

A técnica de sombreamento metálico produz um contraste adicional e permite a medição das dimensões da partícula. Quando um metal de massa atômica elevada (no nosso caso, a platina) é vaporizada em alto vácuo sobre o espécimen, a espessura e o modo de se formar o depósito de metal vai variar com a topografia da superfície. Algumas áreas, quando protegidas do feixe de átomos do metal vaporizado por meio de um objeto sobre o suporte, não recebem o metal, constituindo áreas claras de "sombras", que também são observáveis nas réplicas. A espessura do filme de metal deve ser mantida a menor possível para se evitar a perda de resolução da imagem no microscópio eletrônico.

A argila já metalizada, foi então recoberta, em incidência normal com um filme de carbono, evaporado também no aparelho de alto vácuo, segundo a técnica de Bradley (74). A espessura desse filme deve ser da ordem de 150 angstroms, pois, se o filme for muito espesso, perde-se em resolução no microscópio eletrônico, e, se for muito delgado, pode romper-se sob a ação do feixe eletrônico ou devido ao peso do material em exame.

O filme triplo (argila, platina, carbono) é posto a flutuar na superfície da água destilada contida em um cristalizador e, em seguida, recortado com uma navalha afiada, em quadrados da ordem de um centímetro de lado. Estes são coletados e transferidos com auxílio de pedaços de telas de aço inoxidável para um recipiente contendo ácido fluorídrico a 45%, onde permanecem durante uma hora, para que toda a argila seja dis

solvida. O filme (agora apenas de platina e carbono) é então transferido para a superfície de água destilada onde é novamente recortado em pedaços menores (cerca de dois milímetros de lado) e pescados em telas de cobre próprias para o exame em microscopia eletrônica de transmissão. Para o estudo dos três espécimens em seu estado natural aplicou-se à argila o processo de réplica com pequenas modificações:

- 1) Sobre uma lâmina de vidro colocou-se a argila previamente triturada num almofariz e procedeu-se à dispersão da mesma, colocando-se sobre ela duas gotas de acetato de amila. A pasta assim obtida foi homogeneizada por meio de movimentos circulares, paralelamente ao plano das lâminas de vidro até que não houvesse mais agregados visíveis. As duas lâminas foram então separadas pelo deslizamento de uma sobre a outra e secas ao ar.
- 2) Aplicou-se às lâminas o processo de sombreamento já descrito. Os três espécimens foram também observados em forma de dispersão. Para tal, a argila foi colocada entre duas lâminas de vidro, usando-se hidróxido de amônia como agente dispersante, em seguida, diluída em água destilada. A dispersão assim preparada é colocada em telas próprias para a observação no microscópio eletrônico, previamente recobertas por um filme de "paralódio", e, depois de secas estão prontas para serem levadas ao microscópio.

### CAPÍTULO III - RESULTADOS

#### Caracterização dos argilo-minerais estudados por microscopia eletrônica, difração de raios-X e análise térmica diferencial

A haloisita de Piedade, já descrita anteriormente por Souza Santos, Brindley e Souza Santos (32), consiste de partículas tubulares em forma de fibras longas, que aparecem no microscópio eletrônico como tubos cilíndricos ocios, delgados, de grande comprimento. As fibras individualizadas são observadas na Figura 4, obtida de uma réplica de carbono, ligeiramente sombreada com platina, da argila seca, triturada e dispersa entre duas placas de vidro e nas Figuras 5 e 6, obtidas a partir de gotas da suspensão da mesma argila dispersa em hidróxido de amônia diluído em água destilada sobre um filme de parafina; na Figura 6, a argila sofreu ainda o sombreamento metálico. As fibras têm os diâmetros no intervalo de 0,05 a 0,4 microns e os comprimentos superiores a 14 microns; em vários lugares aparecem como tubos de paredes "retas" (R) ou ainda como tubos parcialmente torcidos (T) ao longo do comprimento; algumas fibras acham-se partidas longitudinalmente e outras estão achatadas ou dobradas (D), como consequência do fraturamento do tubo em fitas (F) - efeito de clivagem.

Essas características morfológicas são bastante distintas daquelas apresentadas pelas haloisitas típicas descritas na literatura (75). Esses tipos de haloisitas foram designados tipos C e D por Brindley, Souza Santos e Souza Santos (30) e caracterizam-se pela presença de tubos de diâmetros uniformes e de pequeno comprimento, visíveis apenas no microscó -

pio eletrônico e não no microscópio óptico, como é o caso da Piedade, da qual se diferenciam não só morfologicamente, como também nos difratogramas de raios-X. Um exemplo de haloisita brasileira tipo D é o caso da haloisita de Capão Bonito apresentada nas micrografias eletrônicas (Figuras 7 e 8) de dispersão e réplica, onde podem ser observadas essas características morfológicas: tubos curtos medindo de 0,26 a 2,2 $\mu$ m de comprimento e 0,07 a 0,2  $\mu$ m de diâmetro. A réplica apresentada na Figura 8 ilustra um aglomerado desordenado de tubos dessa haloisita, que já foi descrito na literatura como "doce de coco" (76).

As Figuras 9 e 10 apresentam micrografias eletrônicas de uma caulinita bem cristalizada, ou com ordem no eixo b, do tipo designado como A, facilmente caracterizável por difração de raios-X. Essa argila é constituída por placas hexagonais bem formadas (lados retos e ângulos de 120°), não regulares, apresentando-se às vezes em aglomerados na forma de pilhas (stacks ou booklets); entretanto, essa morfologia não é típica da caulinita bem cristalizada ou tipo A, pois alguns caulins mal cristalizados do tipo B apresentam essa mesma morfologia (77). As placas dessa amostra são delgadas, apresentando claramente fenômenos de interferência (reflexões de Bragg). Elas apresentam as dimensões no intervalo de 0,55 $\mu$ m e 0,72 $\mu$ m.

Os difratogramas de raios-X típicos de uma caulinita bem cristalizada do tipo A (Rio Grande do Norte), de uma haloisita do tipo D (Capão Bonito) e da haloisita de Piedade, pondo em evidência a presença e a ausência de reflexões e respectivas intensidades decorrentes do "grau de cristalinidade"

da morfologia, são apresentados na Figura 11. Observa-se no difratograma da caulinita do Rio Grande do Norte o pico agudo, simétrico e muito intenso, característico da reflexão 001, cujo espaçamento entre os planos de reflexão é de  $7,15 \text{ \AA}$ . Na haloisita de Piedade observam-se as reflexões basais a  $10 \text{ \AA}$  e  $7 \text{ \AA}$  que correspondem, respectivamente, aos planos 001 da haloisita- $4\text{H}_2\text{O}$  ou endelita e da haloisita- $2\text{H}_2\text{O}$  ou metahaloisita, devido desidratação, comportamento esse usual da haloisita- $4\text{H}_2\text{O}$ . Na haloisita de Capão Bonito observam-se também as reflexões a  $10 \text{ \AA}$  e  $7 \text{ \AA}$  como na da Piedade, porém de muito menor intensidades. A grande intensidade das reflexões basais de Piedade são características desse argilo mineral (65).

A Figura 12 apresenta os termogramas até  $1050^\circ\text{C}$  dessas três amostras ilustrando o pico endotérmico da desidratação a  $600^\circ\text{C}$  e o pico exotérmico da nucleação do espinélio alumínio-silício no intervalo entre  $900^\circ\text{C}$  e  $1000^\circ\text{C}$  (37); observa-se ainda o grande pico endotérmico a  $100^\circ\text{C}$  da haloisita de Piedade devido à perda da água estrutural da componente haloisita- $4\text{H}_2\text{O}$  passando a  $2\text{H}_2\text{O}$ . A caulinita do Rio Grande do Norte apresenta um pequeno pico endotérmico de perda de umidade e a haloisita de Capão Bonito um pico de perda de água estrutural, semelhante ao da haloisita de Piedade, porém de muito menor intensidade. É interessante notar a intensidade decrescente do pico endotérmico da caulinita para a haloisita de Piedade e desta para a haloisita de Capão Bonito.

Na Figura 13 temos os termogramas das três mesmas amostras após serem mantidas durante três horas numa estufa a  $110^\circ\text{C}$  para eliminar a água estrutural da haloisita- $4\text{H}_2\text{O}$ . Observa-se que os três termogramas tornam-se bastante semelhan-



es com diferenças apenas nas intensidades dos picos endotérmicos e exotérmicos.

Difração de raios-X dos argilo-minerais após a queima em diversas temperaturas.

As Figuras 14 e 15 mostram os difratogramas de raios-X para  $2\theta \leq 2\theta \leq 60\theta$  (isto é,  $44 \text{ \AA} \geq d \geq 1,5 \text{ \AA}$ ) do caulim do Rio Grande do Norte, mostrando as transformações típicas do ponto de vista cristalográfico, que ocorrem em uma caulinita do tipo A aquecida entre  $1000\text{°C}$  e  $1400\text{°C}$ . Até  $1000\text{°C}$ , a deshidroxilação mostrada no termograma da Figura 12 leva a caulinita do estado cristalino a um estado amorfo. A  $1000\text{°C}$ , o difratograma começa a mostrar as reflexões características da mulita (de composição química  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ ) que aumentam em intensidade com o acréscimo da temperatura até o aparecimento de todas as reflexões da mulita descrita na literatura, além da cristobalita (forma cristalina da sílica  $\text{SiO}_2$ ). Esse comportamento foi utilizado como referência para o estudo das transformações térmicas da haloisita de Piedade. Na Figura 16 as posições dos picos principais dos difratogramas de raios-X da caulinita bem cristalizada do tipo A do Rio Grande do Norte, são apresentadas esquematicamente desde  $1000\text{°C}$  até  $1400\text{°C}$  mostrando, comparativamente, as alturas dos picos para o aquecimento direto e para o aquecimento intermitente acumulativo. Tanto no aquecimento direto, como no intermitente acumulativo, a amostra permaneceu durante três horas na temperatura da experiência. Pode ser observado que os picos da mulita se tornaram mais altos no caso do aquecimento intermitente acumulativo, principalmente nas temperaturas de  $1300\text{°C}$  e  $1400\text{°C}$ .

As Figuras 17, 18 e 19 apresentam sequências semelhantes para o comportamento térmico da haloisita de Capão Bonito, onde se pode observar um comportamento análogo ao da caulinita bem cristalizada, mas as reflexões da mulita são menos intensas e menos nítidas do que as da caulinita bem cristalizada na mesma temperatura da experiência, confirmando dados da literatura (44). Na Figura 19 são mostradas as posições dos principais picos dos difratogramas da haloisita de Capão Bonito, desde 1000°C até 1400°C, para aquecimento direto e aquecimento intermitente acumulativo. Observa-se na figura que os picos de mulita se tornaram menos intensos com o tratamento intermitente acumulativo; nota-se também que alguns sofreram um pequeno deslocamento em relação à posição que ocupavam no aquecimento direto.

As Figuras 20, 21 e 22 mostram os difratogramas de raios-X da haloisita de Piedade. No caso do aquecimento direto, os picos de mulita se apresentam mais intensos do que no aquecimento intermitente acumulativo. É interessante notar que os picos de mulita começam a aparecer somente a 1300°C, ao passo que na caulinita bem cristalizada do Rio Grande do Norte já apareciam a 1200°C. A Figura 22 mostra comparativamente os picos de mulita obtidos a partir do aquecimento direto e do aquecimento intermitente acumulativo no mesmo intervalo de temperaturas de 1000 a 1400°C. Pode-se observar que a altura dos picos de mulita se tornaram mais altos no tratamento intermitente acumulativo, apresentando um comportamento análogo ao da caulinita do Rio Grande do Norte.

Na Figura 23 são apresentadas as alturas do

ico mais intenso de mulita para as argilas do Rio Grande do Norte, de Capão Bonito e de Piedade, em função da temperatura, no intervalo de 1000°C a 1400°C, para o aquecimento direto e para o aquecimento intermitente acumulativo.

A Figura 24 apresenta uma síntese comparativa do comportamento dos cinco picos mais intensos da mulita obtida a partir da haloisita de Piedade, para os aquecimentos direto e intermitente em função da temperatura.

Microscopia eletrônica dos argilo-minerais após a queima em diversas temperaturas.

caulim do Rio Grande do Norte

Visando verificar os resultados de Comer para um caulim brasileiro, esse estudo foi repetido, para o caulim do Rio Grande do Norte, que foi queimado a 1050°C durante dez horas, sendo a velocidade de aquecimento de 200°C/hora. As partículas hexagonais desapareceram, percebendo-se claramente que os contornos das placas originais de caulinita foram destruídos pelo aquecimento. Partículas em forma de agulhas, possuindo de 0,025 a 0,25 µm de comprimento e 0,010 a 0,040 µm de diâmetro em sua parte central, foram identificadas como sendo de mulita, tanto pela morfologia típica, como pelos difratogramas de raios-X (Figuras 14, 15 e 16). Essas agulhas de mulita formam ângulo de 120° entre si, dispostas paralelamente aos lados das placas hexagonais (que também se dispõem em ângulos de 120°) da caulinita original. Observa-se ainda que algumas poucas placas menores da caulinita original, já decomposta termicamente, porém conservando a forma hexagonal (Figura 25). A inserção na Figura 25

mostra detalhes da morfologia das agulhas de mulita formadas a partir da caulinita no caulim do Rio Grande do Norte.

### Haloisita de Piedade

Abaixo de 1200°C: o exame por microscopia eletrônica de réplicas sombreadas da haloisita de Piedade não evidenciou a presença de cristais de mulita.

Acima de 1200°C : foram observadas transformações que serão descritas a seguir para cada uma das temperaturas.

A 1200°C por sete horas, num aquecimento total de dez horas : os tubos de haloisita continuam apresentando contorno bem definido, muitas vezes formando ângulos entre si; lembrar que a essa temperatura a deshidroxilação da haloisita já ocorreu e o que é observado é portanto um pseudomorfo do tubo, semelhante ao que Comeforo, Fischer e Bradley (39) observaram com a caulinita após a deshidroxilação, diferentemente da haloisita original não queimada, cujos tubos tem paredes retas (Figuras 4, 5 e 6); as paredes dos tubos neste caso tornam-se sinuosas e curvas, dando aos interstícios vazios uma forma arredondada (A) (Figuras 26 a 29). As micrografias das Figuras 26, 27, 28 e 29, que são pseudo-réplicas, apresentam grande quantidade de partículas apresentando perfil aproximadamente elíptico, lembrando ao dos somatoides de hidróxido de alumínio (78). A maioria dessas partículas, que apresentam acentuada concentração nos tubos, estão dispostas ao acaso umas relativamente às outras.

A 1250°C por três horas, num total de onze horas de aquecimento : os pseudomorfos dos tubos de haloisita perdem o perfil retilíneo e começam a se desfazer. Em algumas mi -

crografias (como na Figura 30) dão a impressão de haver coalescência de várias paredes em um cilindro único achatado, formando um sistema contínuo (ver a flexa). O número de cristais de mulita é bastante grande e apresentam ainda o mesmo perfil aproximadamente elíptico. Ao lado dos cristais de mulita, observados em forma de réplicas verdadeiras, aparecem como pseudo-réplicas (cristais arrancados) uma quantidade menor de aglomerados de cristais eletronicamente densos, que provavelmente são também de mulita. Nas áreas onde ainda existem tubos, pode-se perceber que as paredes destes já não formam ângulos de lados retilíneos, mas que os interstícios são arredondados (A') e bem menores do que os das Figuras 26 a 29, corroborando com a sugestão de coalescência dos tubos da haloisita.

A 1260°C por três horas, durante dez horas e meia : os tubos se apresentam bastante alterados e coalescidos (Figuras 31 a 33). Os cristais de mulita que apresentam a forma de fitas ou ripas são muito uniformes quanto às dimensões e se orientam ao longo dos tubos (réplicas verdadeiras, Figuras 31 e 32).

A 1290°C por sete horas, num total de dez horas de aquecimento : os tubos de haloisita já não são observáveis. Os cristais de mulita mantêm a forma de fita ou ripa de perfil retangular, mas as dimensões aumentaram (Figura 34) e as partículas já se dispõem, muitas vezes, formando entre si ângulos de 120°.

A 1300°C por quatro horas num total de dez horas de aquecimento: os tubos originais de haloisita não são mais observáveis. Em certas micrografias, entretanto, (Figuras

35 e 36), é guardada uma sugestão do local onde se encontravam esses tubos, pelos seus interstícios arredondados (A), onde também se observa a mesma tendência dos cristais de mulita de se disporem entre si em ângulos de  $120^\circ$ .

Os cristais de mulita sofreram uma transição do perfil retangular para uma forma acicular; a disposição das partículas formando entre si ângulos de  $120^\circ$  aparece muito mais frequentemente (Figura 37).

#### CAPÍTULO IV - DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

Os resultados das observações realizadas com uma caulinita de placas hexagonais, do tipo bem cristalizado, proveniente de um material do município do Equador do Estado do Rio Grande do Norte, queimada a várias temperaturas, confirmam o trabalho de Comer (63), de que a mulita se forma sobre as placas de caulinita bem cristalizada com uma orientação relacionada com aquela do cristal de caulinita original. Assim, foi observado que as agulhas de mulita aparecem no microscópio eletrônico quando a temperatura atinge 1050°C, possuem a forma de pequenas agulhas e apresentam um alto grau de orientação, formando entre si ângulos de 120°, paralelamente aos lados hexagonais da caulinita original.

Por outro lado, na experiência realizada em condições análogas com a haloisita de Piedade, a formação de cristais de mulita foi observada a temperaturas acima de 1200°C, isto é 150°C acima do que acontece para a caulinita.

Chama a atenção o fato de não existir na literatura trabalhos sobre a visualização da formação de mulita a partir de haloisitas, no microscópio eletrônico (79). Uma possível explicação seria a falta de espaço e de material, apresentada pelos tubos das haloisitas: os cristais aciculares de mulita, que se desenvolvem com facilidade em uma placa hexagonal de caulinita, não encontram as mesmas condições favoráveis nos tubos de haloisita. De fato, no estudo sistemático de Comer sobre as transformações sofridas por caulinitas bem e mal cristalizadas após a queima a várias temperaturas (63), as placas das cau

initas que apresentaram a formação de mulita com orientação referencial tinham de  $5\mu\text{m}$  a  $1\text{mm}$  de diâmetro, essas dimensões comportando com grande folga a formação dos cristais de mulita e a sua orientação em ângulos de  $120^\circ$ . Por outro lado, os diâmetros das haloisitas típicas  $D$  estão no intervalo de  $0,0440$  a  $0,1750\mu\text{m}$  (75), o que provavelmente não favorece o processo de formação de agulhas formando ângulos de  $120^\circ$  entre si, mesmo daquelas de menores dimensões observadas no caulim do Rio Grande do Norte (diâmetro= $0,010\mu\text{m}$ ; comprimento =  $0,025\mu\text{m}$ ) e por Comer ( $d = 0,014\mu\text{m}$ ;  $c = 0,083\mu\text{m}$ ) os tubos não oferecendo nem espaço (imaginando o diâmetro do tubo como equivalente ao diâmetro da placa hexagonal de caulinita), nem material (espinélio Al-Si) suficiente para a sua formação (Figuras 38 e 39). Os tubos de haloisita de Piedade, entretanto, podem oferecer condições mais favoráveis, devido aos diâmetros e comprimento de seus tubos ( $d = 0,40\mu\text{m}$ ;  $c > 13,5\mu\text{m}$ ), que no processo de aquecimento se achatam em grandes placas na forma de fitas (reflexão basal grande), apresentando assim a estrutura lamelar semelhante à da caulinita: isto explica a possibilidade da formação da mulita com base em uma reação que permitiu a disposição dessas agulhas, formando entre ângulos de  $120^\circ$  (Figura 40). Essa justificativa estaria de acordo com a observação de Comer (63) que salientou o fato de que a orientação preferencial da mulita ocorria consistentemente sobre as maiores placas estudadas, sugerindo que, além do grau de cristalinidade, também eram importantes as dimensões das partículas.

Um exame dos resultados da difração de raios-X



mostra alguns pontos interessantes:

- a) Tanto no caso do aquecimento direto como no do aquecimento intermitente acumulativo, a variação da altura do pico mais intenso da mulita obtida da haloisita de Piedade é análogo à do pico mais intenso da caulinita do Rio Grande do Norte até a temperatura de 1300°C. Portanto, aparentemente a haloisita de Piedade tem um comportamento, quando sob o efeito da elevação da temperatura, que se aproxima mais do de uma caulinita do que daquele de uma haloisita típica, como a de Capão Bonito.
- b) Os difratogramas de raios-X somente apresentaram a fase correspondente à formação da cristobalita a 1400°C, quando a mulita já havia aparecido a 1100°C; isto está de acordo com Glass (48) e Zvanut e Wood (79) que observaram que a mulita é a primeira fase a se formar nas haloisitas.

Quanto à evolução das formas, dimensões e de como se dispõem os cristais de mulita, à medida que aumenta a temperatura a que são submetidos os tubos da haloisita de Piedade, (resumidas na Figura 41), que foi observado o seguinte:

- a) quando aquecidas a 1200°C, as partículas formadas se apresentam aproximadamente elípticas e com acentuada concentração no tubos, dispostas ao acaso, tanto entre si, como em relação às paredes dos tubos;
- b) a 1250°C os cristais de mulita mantêm a mesma forma e disposição que apresentavam a 1200°C;
- c) a 1260°C os cristais de mulita tomam a forma de fitas ou ripas com perfil retangular e começam a se orientar ao longo do tubos, paralelamente ao comprimento destes;
- d) a 1290°C os cristais de mulita mantêm a forma de fitas ou ripas, mas as dimensões aumentam e as partículas já se dispõem

formando entre si ângulos de  $120^\circ$ ;

5) a  $1300^\circ\text{C}$  os cristais de mulita apresentam uma transição do perfil retangular para uma forma acicular, sendo muito mais frequente a disposição das partículas formando ângulos de  $120^\circ$  entre si.

As diferentes disposições das mulitas (ao acaso, paralelas às paredes dos tubos ou formando ângulos de  $120^\circ$  entre si), além de dependerem da temperatura, parecem estar associadas às suas dimensões, os cristais de mulita se orientando de maneira a formar entre si ângulos de  $120^\circ$ , à medida que aumentam em dimensões.

Utilizando a técnica desenvolvida nessa pesquisa, etapa seguinte do trabalho deveria ser conduzida à verificação do comportamento de uma haloisita típica, tipo D, aquecida a altas temperaturas, como é por exemplo o caso da Capão Bonito, quanto à formação das fases cristalinas, principalmente quanto à formação de mulita; nossas previsões baseadas nas dimensões dos tubos dessa haloisita e dos cristais de mulita, é que esses dificilmente teriam possibilidade de caber dentro do tubo, provavelmente não tendo espaço nem material para serem formados e se dispõem preferencialmente, formando ângulo de  $120^\circ$ .

Os resultados deste estudo permitem concluir:

1) Foi possível, pela primeira vez, visualizar no microscópio eletrônico a formação de mulita a partir de uma haloisita brasileira, especial, após a queima acima de  $1200^\circ\text{C}$ .

2) A análise térmica diferencial e a difração de raios-X indicaram uma semelhança mais pronunciada da haloisita de Piedade com uma caulinita (Rio Grande do Norte) do que com uma

haloisita (Capão Bonito), o que significaria maior grau de perfeição cristalina. Essa observação está de acordo com a classificação proposta por Brindley, Souza Santos e Souza Santos (30) para a série caulinita-haloisita.

39) Comparando os comportamentos da haloisita de Piedade com os da caulinita do Rio Grande do Norte, foi verificado que a mulita formada a partir da haloisita de Piedade só era observada quando a temperatura atingia a 1200°C, enquanto que na caulinita do Rio Grande do Norte, essa formação já acontecia a 1050°C; esta observação está de acordo com o trabalho de Comer (63), que observou no microscópio eletrônico, que uma caulinita bem cristalizada do tipo A forma mulita a partir de 1000°C, enquanto que em uma caulinita mal cristalizada do tipo B, a mulita só aparece a partir de 1100°C. Esse resultado indica que a maior ordem cristalográfica facilita a formação de mulita a temperaturas mais baixas.

40) As morfologias dos cristais da mulita formada a partir da haloisita de Piedade são diferentes daquela da mulita formada a partir de uma caulinita, quer nas observações de Comer ou no caulim do Rio Grande do Norte.

41) As mulitas formadas a partir dos tubos da haloisita de Piedade apresentaram uma variação na sua morfologia em função de diferentes temperaturas de aquecimento, bem como em dimensões e em disposição. A partir de 1290°C, as agulhas de mulita apresentaram uma orientação preferencial formando entre si ângulos de 120°, de modo semelhante ao que foi observado com a mulita formada pela caulinita, que nas observações de

Comer também dependeram de um aumento nas suas dimensões para se disporem em orientações preferenciais. Essa tendência a formar ângulos de  $120^\circ$  dos cristais de mulita da haloisita de Piedade é uma observação adicional corroborando novamente com a maior semelhança entre a haloisita de Piedade com as caulinitas.

9) A fase cristalina correspondente à cristobalita não foi observada no microscópio eletrônico, o que estaria de acordo com os resultados dos difratogramas de raios-X, que somente acusam o seu aparecimento a partir de  $1400^\circ\text{C}$ .

R E F E R Ê N C I A S

- 1 - Grim, R.E. - Clay Mineralogy, pg. 29, McGraw-Hill Book Co, Inc. New York, (1963).
- 2 - Murray, H.H. - Structural variations of some kaolinites in relation to dehydrated halloysites. Amer. Miner. 39, 97 (1954).
- 3 - Silveira, M. e Souza Santos, P. - Correlação entre a morfologia e a estrutura cristalina nos argilo-minerais da série caulinita-haloisita. Cerâmica 5 (19), 25 (1959).
- 4 - Bates, T.F. - Rock weathering and clay formation in Hawaii Mineral Industries vol. 29, Nº 8, May 1960.
- 5 - Bates, T.F. e Comer, J.J. - Electron microscopy of clay surfaces. pg. 1. 3rd. Conference Clay and Clay Minerals. Publ. 395 - Nac. Acad. Sci., 1955.
- 6 - Brindley, G.W. - Kaolin, serpentine and kindred minerals, em Brown's "The X-ray identifications and crystal structures of clay minerals". Mineralogical Society, London, 1961.
- 7 - Bates, T.F. - Morphology and crystal chemistry of 1:1 layer lattice silicates. Amer. Miner. 44, 78 (1959).
- 8 - Oberlin, A. - Alteration des cristaux de kaolinite; détermination par microdiffraction électronique de la structure des produits altérés. C.R.Acad. Sci. 244, 1658 (1957).
- Gastuche, M.C. - Étude de l'alteration de la kaolinite par divers agents chimiques. Silicates Industrielles, p. 1, Maio-Julho, 1959.
- Honjo, G. e Nihama, K. - A study of clay minerals by electron

diffraction diagrams due to individual crystallites. Acta Crystal. 7, 511 (1954).

- 1 - Honjo, G., Kitamura, N. e Nihama, K. - A study of clay minerals by single crystal electron diffraction diagram. The structure of tubular kaolin. Clay Minerals Bulletin 2, 133 (1954).
- 2 - De Keyser, W.L. e Degueldre, L. - Note sur les rapports entre la morphologie et la structure des kaolins et halloysites. Bull. Soc. Belge Géol. 63, 100 (1954).
- 3 - De Keyser, W.L. - Contribution à l'étude de la plasticité des matériaux argileux par la microscopie électronique. Bull. Société Française Céramique 10, 2 (1941).
- 4 - Visconti, Y.S., Nicot, B.N.F., Goulart de Andrade, E. e Villanova A.C. - Morfologia tubular de certos caulins brasileiros. Trabalho apresentado no 12º Congresso da Associação Brasileira de Química, 1950
- 5 - Zeemann, F.A.O.G., Visconti, Y.S., Goulart de Andrade, E. e Nicot, B.N.F. - Um estudo das caulinitas e haloisitas pela compactação artificial e considerações sobre a formação da haloisita. Cerâmica 11 (42), 18 (1965).
- Brindley, G.W. e Comer, J.J. - The structure and morphology of a kaolin clay from Les Eyzies, France. 4th National Conference on Clay and Clay Minerals. Publicação 456, p. 61 (1956).
- Urban, H. - Untersuchungen an "röhren förmigen kaoliniten" aus Brasilien. Tonind. Zeit. 82, 41 (1958).
- Paiva Neto, J.E., Arcuri Jr., F., Nascimento, A.C., Angele<sub>ri</sub>, F.B. e Souza Santos, H.L. - Caracteristi-

cos de alguns caulins dos arredores de São Paulo. Cerâmica 2 (7), 111 (1956).

- 9 - Angeleri, F.B., Souza Santos, P., Paiva Neto, J.E., e Nascimento, A.C. - Característicos físico-químicos e tecnológicos de materiais cerâmicos designados usualmente por "filitos". Cerâmica 6 (22), 2 (1960).
- 0 - Souza Santos, H.L. e Souza Santos, P. - Estudos ao microscópio eletrônico de alguns materiais cerâmicos designados usualmente por "filitos". Cerâmica 6 (22), 16 (1960).
- 1 - Angeleri, F.B., Souza Santos, P., Paiva Neto, J.E., Nascimento, A.C. e Souza Santos, H.L. - Característicos físico-químicos e tecnológicos de caulins e argilas usados na indústria cerâmica de São Paulo. II- Caulim rosa do bairro do Sacomã, São Paulo. Cerâmica 6 (23), 2 (1960).
- 2 - Angeleri, F.B., Souza Santos, P., Paiva Neto, J.E., Nascimento, A.C. e Souza Santos, H.L. - Característicos físico-químicos e tecnológicos de caulins e argilas usados na indústria cerâmica de São Paulo. III - Caulim creme-rosa da localidade de Taboão, município de Diadema, Estado de São Paulo. Cerâmica 6 (24), 2 (1960).
- Angeleri, F.B., Souza Santos, P., Paiva Neto, J.E., Nascimento, A.C. e Souza Santos, H.L. - Característicos físico-químicos e cerâmicos de caulins e argilas usados na indústria cerâmica de São Paulo. IV - Caulim rosa da Fazenda Floresta, município de Juiz de Fora, Minas Gerais. Cerâmica 7 (26), 2 (1961).
- Angeleri, F.B., Souza Santos, P., Paiva Neto, J.E., Nascimento, A.C. e Souza Santos, H.L. - Característicos físico-químicos e cerâmicos de caulins

e argilas usados na indústria cerâmica de São Paulo. V - Argilas plásticas refratárias da Fazenda Manhumbarã, município de Suzano, Estado de São Paulo. *Cerâmica* 8 (30), 22 (1962).

25 - Souza Santos, P., Ber Kapel, I. e Souza Santos, H.L. - Característicos físico-químicos e cerâmicos de argilas e caulins do Nordeste usados na indústria de cerâmica branca de Pernambuco. *Cerâmica* 8 (31), 3 (1962).

26 - Souza Santos, P., Souza Santos, H.L., e Moniz, A.C. - Estudo de algumas argilas e caulins de diversos estados do Brasil. *Cerâmica* 8 (30), 2 (1962).

27 - Capuani, D. e Santini, P. - Análise racional de argilas. *Cerâmica* 2 (5), 12 (1956).

28 - Angeleri, F.B., Souza Santos, P., Santini, P., Souza Santos H.L. - Característicos físico-químicos e cerâmicos de caulins e argilas utilizados na indústria cerâmica de São Paulo. VI - Caulins rosados e amarelados da Fazenda Providência, município de Mar de Espanha, Minas Gerais. *Cerâmica* 9 (33), 33 (1963).

29 - Angeleri, F.B., Souza Santos, P., Paiva Neto, J.E., Nascimento, A.C. e Souza Santos, H.L. - Característicos físico-químicos e cerâmicos de caulins e argilas utilizadas na indústria cerâmica de São Paulo. VII - Caulins creme-amarelados de Parelheiros, Estado de São Paulo. *Cerâmica*, 9 (36), 18 (1963).

30 - Brindley, G.W., Souza Santos, P. e Souza Santos, H. - Mineralogical studies of kaolinite-halloysite clays. Part I. Identification problems. *Amer. Miner.* 48, 897 (1963).





- 1 - Souza Santos, P., Souza Santos, H.L. e Brindley, G.W. - Mineralogical studies of kaolinite-halloysite clays. Part. II. Some Brazilian kaolins. Amer. Miner. 49, 1543 (1964).
- 2 - Souza Santos, P., Brindley, G.W. e Souza Santos, H. - Mineralogical studies of kaolinite-halloysite clays. Part. III. A fibrous kaolin mineral from Piedade, São Paulo, Brazil. Amer. Miner. 50, 619 (1965).
- 3 - Moniz, A.C. - Estudo mineralógico das argilas do Planalto de Poços de Caldas. Tese de Doutorado em Ciências, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras da USP. São Paulo, 1964.
- 4 - Kunze, G.W. e Bradley, W.F. - Occurrence of a tubular halloysite in a Texas soil. 12th National Clay Mineral Conference, Atlanta 1963.
- 5 - Souza Santos, P., Souza Santos, H. . e Brindley, G.W. - Mineralogical studies of kaolinite-halloysite clays. Part IV. Platy mineral with structural swelling and shrinking characteristics. Amer. Mineral 51, 1640 (1966).
- 6 - Brindley, G.W. e Souza Santos, P. - New varieties of kaolin-group minerals and the problem of finding a suitable nomenclature. Proceedings of the International Clay Conference. Vol. I pg. 1. Jerusalem, Israel, 1966.
- 7 - Brindley, G.W. e Nakahira, M. -The Kaolinite-Mullite reactions Series Parts I, II, III. J. Am. Ceram. Soc. 42, 311-314, 314-318, 319-324 (1959).
- 8 - Tscheiswili, L., Buessem, W. e Weyl, W. - Metakaolin. Ber. deut. Keram. Ges. 20, 249-276 (1939).
- 9 - Comeforo, J.E., Fischer, R.B. e Bradley, W.F. - Mullitization of kaolinite. J. Am. Ceram. Soc. 31, 254-259 (1948).

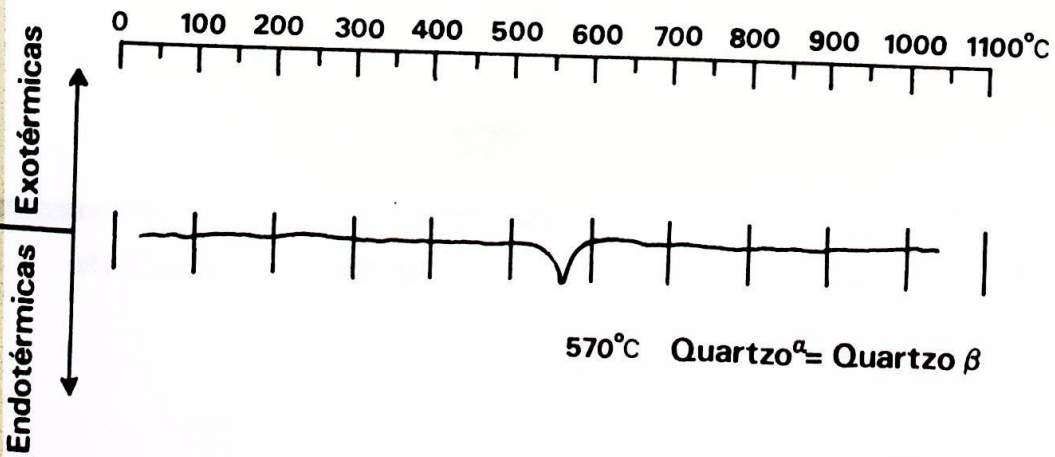
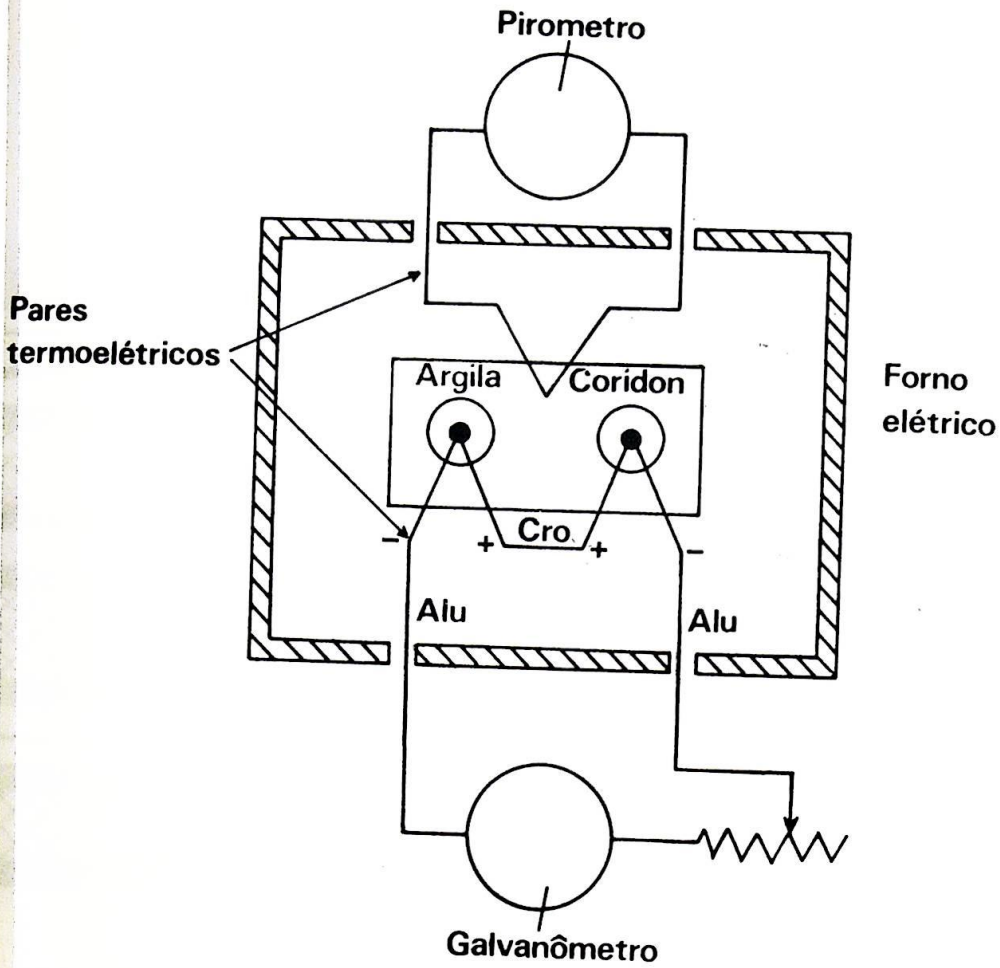
- 0 - Comer, J.J., Koenig, J.H. e Lyons, S.C. - What are ceramic bodies really like? *Ceram. Ind.* 67, 96 (1956).
- 1 - Isnley, H. e Ewell, R.H. - Thermal behavior of kaolin minerals. *J. Research Natl. Bur. Standards* 14, 615-627 (1935).
- 2 - Richardson, H.M. - Phase changes which occur on heating kaolin clays, "X-ray identification and crystal structures of the clay minerals". Chap. III pp. 76-85. *Mineralogical Society of Great-Britain Monograph* (1951).
- 3 - Colegrave, E.B. e Rigby, G.R. - The decomposition of kaolinite by heat. *Trans. Brit. Ceram. Soc.* 57, 355 (1952).
- 4 - Johns, W.D. - High temperature phase changes in kaolinites. *Mineralog. Mag.* 30, 186-198 (1953).
- 5 - Grim, R.E. e Kulbicki, G. - Études des réactions de hautes températures dans les minéraux argileux au moyen des rayons-X. *Bull. Soc. Franç. Céram.* 36, 21-28 (1957).
- 6 - Roy, R., Roy, D.M. e Francis, E.E. - New data on thermal decomposition of kaolinite and halloysite. *J. Am. Ceram. Soc.* 38, 198-205 (1955).
- 7 - Gerard-Hirne, J. e Meneret, J. - Les réactions thermiques à haute température des kaolins et argiles. *Bull. Soc. Franç. Céram.* 30, 25-33 (1956).
- 8 - Glass, H.D. - High temperature phases from kaolinite and halloysite. *Am. Mineralogist* 39, 193-207 (1954).
- 9 - Bertorelli, O.L. e Williams, I. - Preparation of mullite. *U.S. Patent* 2 536 122 (1949).
- 0 - Caillère, S., Hénin, S. e Ture, S. - Étude par analyse thermique différentielle des argiles. *Compt. Rend.* 223, 383-384 (1946).

- Meneret, J. - Influence des alcalins et des alcalins-terreux sur les propriétés physicochimiques des kaolins. Bull. Soc. Franç. Céram. 35, 35-41 (1957).
- Parmelee, C.W. e Rodriguez, A.R. - Catalytic mullitization of kaolinite by metallic oxides. J. Am. Ceram. Soc. 25, 1-10 (1942).
- Brindley, G.W. e Nakahira, M. - Kinetics of dehydroxylation of kaolinite and halloysite. J. Am. Ceram. Soc. 40, 346-350 (1957).
- Stubican, V. e Gunthard, H.H. - Infra-red spectra of high temperature phases of kaolinite and halloysite. Nature 179, 542 (1957).
- Wahl, F.F., Grim, R.E. e Graf, R.B. - Phase transformations in silica-alumina mixtures as examined by continuous X-ray diffraction. Amer. Miner. 46, 1064 (1961).
- Graf, R.B., Wahl, F.M. e Grim, R.E. - Phase transformations in silica-alumina-magnesia mixtures as examined by continuous X-ray diffraction: I. Talc-kaolinite compositions. Amer. Miner. 47, 1272 (1962).
- Graf, R.B., Wahl, F.M. e Grim, R.E. - Phase transformations in silica-alumina-magnesia mixtures as examined by continuous X-ray diffraction: II - Spinel-silica compositions. Amer. Miner. 48, 150 (1963).
- Eitel, W., Müller, H.O. e Radczewski, O.E. - Übermikroskopische Untersuchungen an Tonmineralien. Ber. deut. keram. Ges. 20, 165-180 (1939).
- Eitel, W. e Kedesdy, H. Elektronen-mikroskopie und Begeugung silikatischer Metaphasen: IV. Der Metakaolin Abhandl. preuss. Akad. Wiss. Math-Naturw. Kl. n<sup>o</sup> 5 pp. 37-45 (1943).

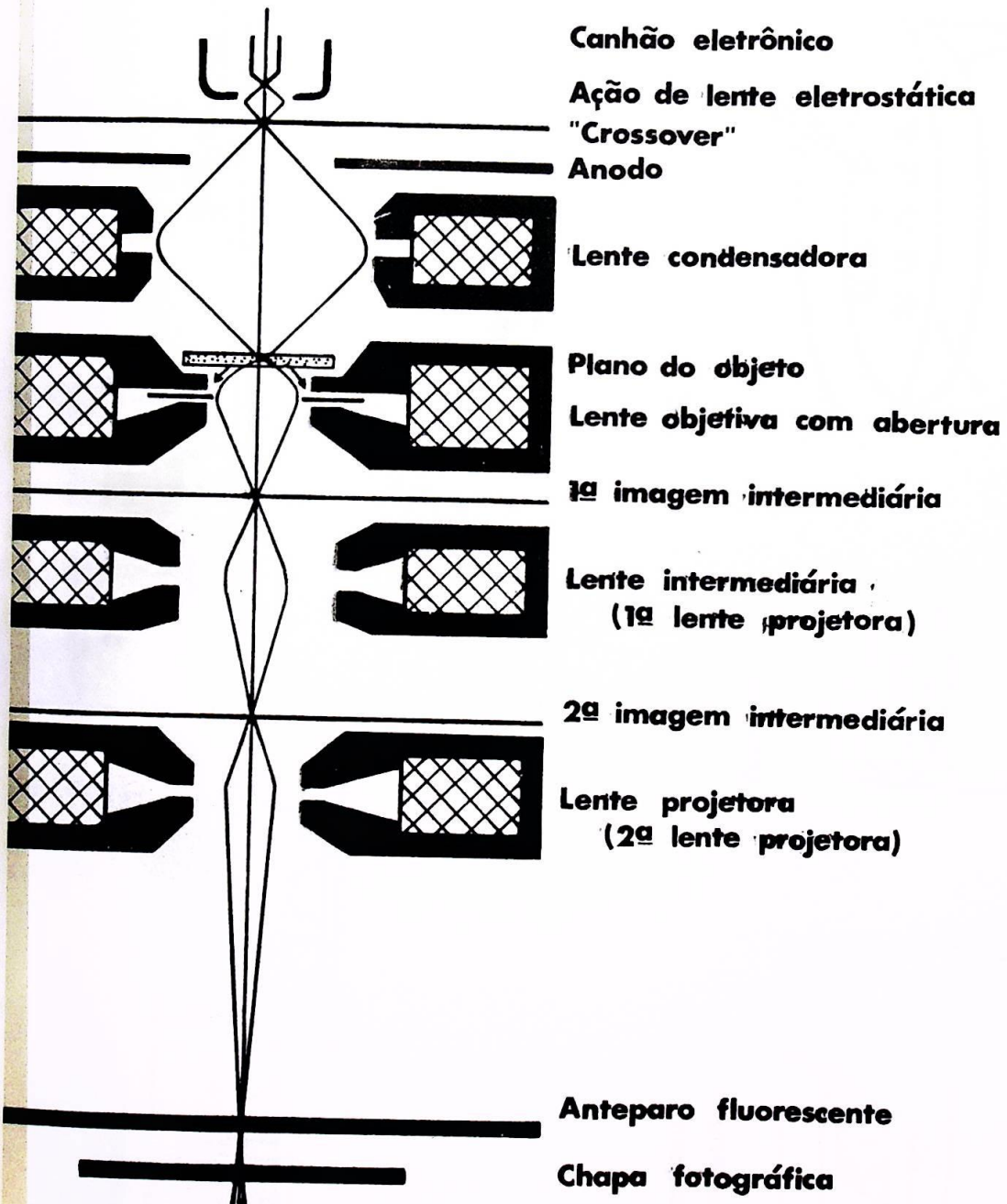
- Lundin, S.T. - Studies on Triaxial Whiteware Bodies. Almqvist & Wiksell/Stockholm (1959).
- Visconti, Y.S. e Nicot, B.N. - Multitização do caulim tubular. Cerâmica 3 (10), 72 (1957).
- Visconti, Y.S. e Nicot, B.N. - Novas observações sobre a multitização do caulim tubular. Cerâmica 4 (13), 41 (1958).
- Comer, J.J. - Electron microscope studies of mullite development in fired kaolinites. J. Am. Ceram. Soc. 43, 378 (1960).
- Comer, J.J. - New electron optical data on the kaolinite-mullite transformation. J. Am. Ceram. Soc. 44 561 (1961).
- Souza Santos, P. e Souza Santos, H. - Presença de halosita- $4H_2O$  ou endelita nos caulins primários brasileiros. Cerâmica 14 (53), 68 (1968).
- Ferreira, H.C. - Caracterização e aplicações industriais de argilas, caulins e feldspatos do Nordeste brasileiro (Estados da Paraíba e Rio Grande do Norte). Tese de Doutorado apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (1972).
- Ferreira de Souza, J. e Souza Santos, P. - Considerações sobre a aplicação da análise térmica diferencial no estudo de argilas cerâmicas do Brasil. Cerâmica 10 (39), 2 (1964).
- Apel, I.B. e Souza Santos, P. - Análise térmica diferencial de talcos brasileiros. Cerâmica 10 (37), 10 (1964).
- Prada, M.R. - Um aparelho para análise termo-diferencial. Ciência e Cultura 20, 645 (1968).

- Brown, G. - The X-ray Identification and Crystal Structure of Clay Minerals. Mineralogical Society, London (1961).
- Souza Santos, P. - Tecnologia de argilas. Escola Politécnica da Universidade Federal da Paraíba. Vol. 2 p. 239 Campina Grande (1966).
- Switzer, G., Axelrod, J.M., Lindberg, M.L. e Larsen, E.S. - Tables of  $d$  spacings for angle  $2\theta$   $CuK\alpha$ ,  $CuK\alpha_1$ ,  $CuK\alpha_2$ ,  $FeK\alpha$ ,  $FeK\alpha_1$ ,  $FeK\alpha_2$ . United States Department of the Interior. Geological Survey (1948) Washington.
- Comer, J.J. e Turley, J.W. - Replica studies of bulk clays. J. Appl. Phys. 26, 346 (1955).
- Bradley, D.E. - A high resolution evaporated carbon replica technique for the electron microscope. J. Inst. Metals. 83, 35 (1954).
- Bates, T.F. e Comer, J.J. - Further observations on the morphology of chrysotile and halloysite. Proc. 6th Nat. Conf. on Clays and Clay Minerals. p. 237 (1959).
- Koenig, J.H. e Lyons, S.C. - Some ceramic mechanisms and new materials. Ceramic Age. April, 1955.
- Robertson, R.H., Brindley, G.W. e Mackenzie, R.C. - Mineralogy of kaolin clays from Pugu, Tanganyika. Am. Mineralogist 39, 118 (1954).
- Urkevich, J. e Hillier, J. - Electron microscopy of colloidal systems. Anal. Chem. 21, 475 (1949).
- vanut, F.J. e Wood, L.J. - X-ray investigations of the pyrochemical changes in Missouri halloysite. J. Am. Ceram. Soc. 20, 186 (1953).

# ESQUEMA DO APARELHO PARA ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL

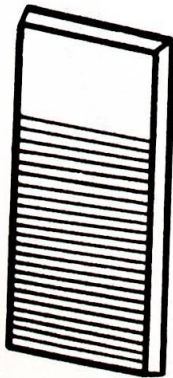


# ESQUEMA DO MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE TRANSMISSÃO



1.

**Esfregação**



2.

**Pt**



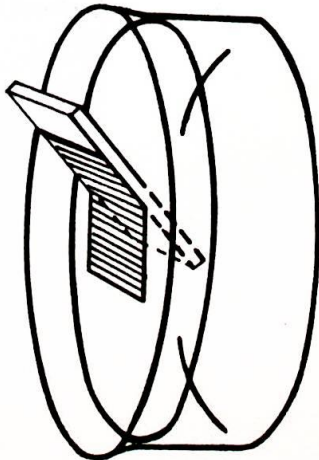
3.

**C**



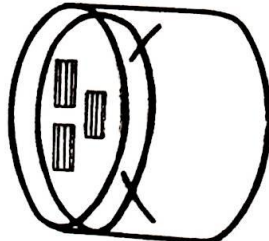
4.

**Destaque esfregação**



5.

**Disolução HF**



6.

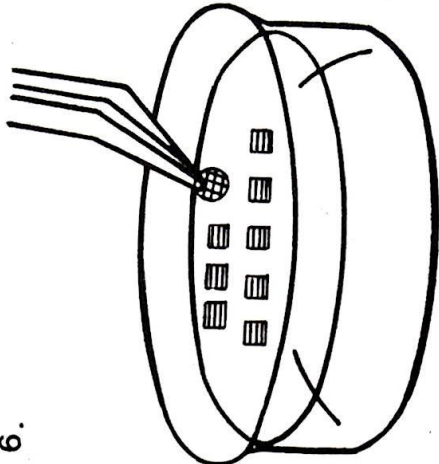




Figura 4

Micrografia eletrônica da haloisita de Piedade, Estado de São Paulo. Na micrografia, obtida de uma réplica de carbono, ligeiramente sombreada com platina, pode-se observar claramente as fibras individualizadas, constituídas por tubos de paredes retas (R). Entretanto, em vários lugares, os tubos aparecem quebrados (Q), torcidos (T) ou em forma de fitas (F).

Aumento: 20 000 X.



Figura 5

Micrografia eletrônica da haloisita de Piedade, obtida a partir de gotas de uma suspensão aquosa do material disperso em hidróxido de amônia diluído em água destilada, sobre um filme de parafina. Nota-se nesta micrografia que alguns tubos estão quebrados (Q), outros estão torcidos (T) e às vezes aparecem como se estivessem se desenrolando (D).

Aumento: 20 000 X.

Figura 6

Micrografia eletrônica da haloisita de Piedade, obtida a partir de gotas de uma suspensão aquosa do material disperso em hidróxido de amônia diluído em água destilada sobre um filme de parafina e sombreado com platina. Os tubos possuem paredes reticuladas (R), apresentando-se algumas vezes quebrados (Q), torcidos (T) ou parcialmente desenrolados (D).

Aumento: 25 000 X.



### Figura 7

Micrografia eletrônica de uma dispersão da haloisita de Capão Bonito, Estado de São Paulo. Observa-se nesta dispersão, ligeiramente sombreada com platina, que os tubos são curtos, em relação aos da haloisita de Piedade. A haloisita de Capão Bonito é caracterizada por tubos de diâmetro bastante uniforme e de pequeno comprimento.

Aumento: 20 000 X.

### Figura 8

Micrografia eletrônica de uma réplica de carbono, pré-sombreada com platina, da haloisita de Capão Bonito. Os tubos se apresentam como um aglomerado desordenado, que já foi descrito na literatura como "doce de coco".

Aumento: 20 000 X.



Figura 9

Micrografia eletrônica de uma dispersão do caulim do município de Equador, Rio Grande do Norte. Observa-se que esta caulinita, caracterizada por difração de raios-X como do tipo A, é constituída por placas hexagonais bem formadas.

Aumento: 20 000 X.

Figura 10

Micrografia eletrônica de uma réplica pré-sombreada de carbono, do caulim do Rio Grande do Norte. Nesta micrografia, as placas de caulinita aparecem como aglomerados na forma de pilhas, observando-se ainda que as placas possuem lados retos e ângulos nítidos de  $120^\circ$ .

Aumento: 16 500 X.



9



10



Figura 11

Difratogramas de raios-X, mostrando os picos principais da haloisita de Capão Bonito (H), da haloisita de Piedade (H) e do caulim do Rio Grande do Norte (C).

os pi-  
Boni-  
e do

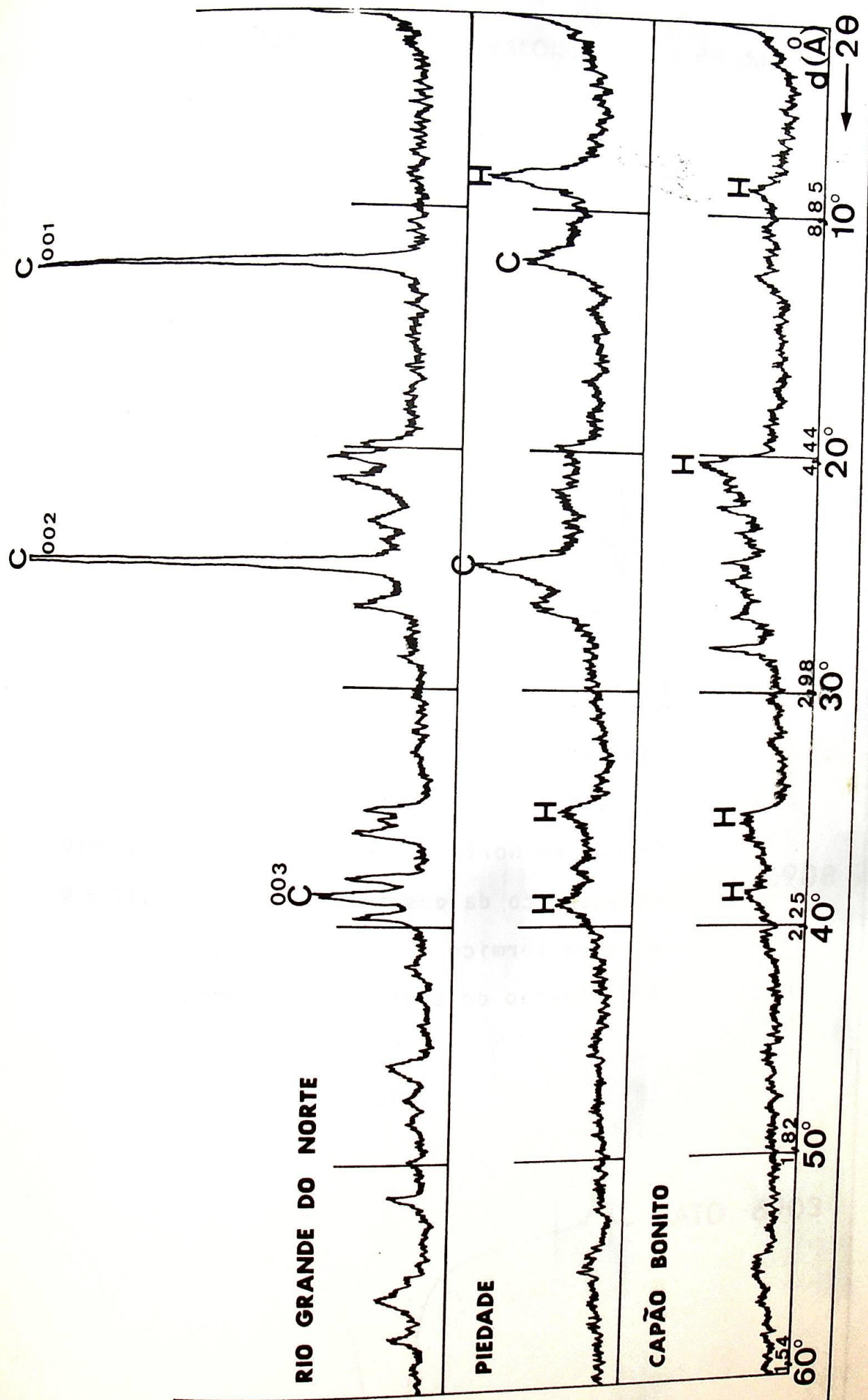
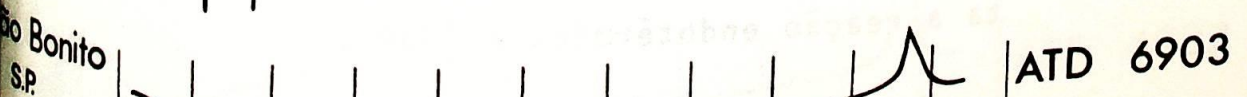
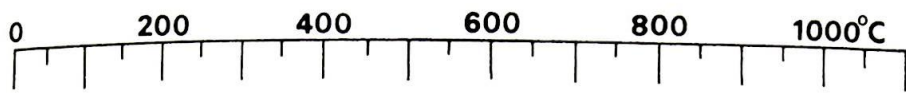


Figura 12

Termogramas da haloisita de Capão Bonito, da haloisita de Piedade e do caulim do Rio Grande do Norte. Nota-se claramente o pico endotérmico da deshidroxilação a 600°C e o pico exotérmico em torno de 950°C, devido à nucleação do espinélio alumínio-silício.

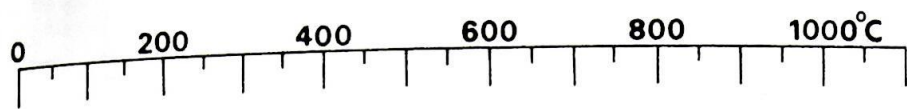
TERMOGRAMAS DE UM CAULIM E DUAS HALOISITAS DO BRASIL



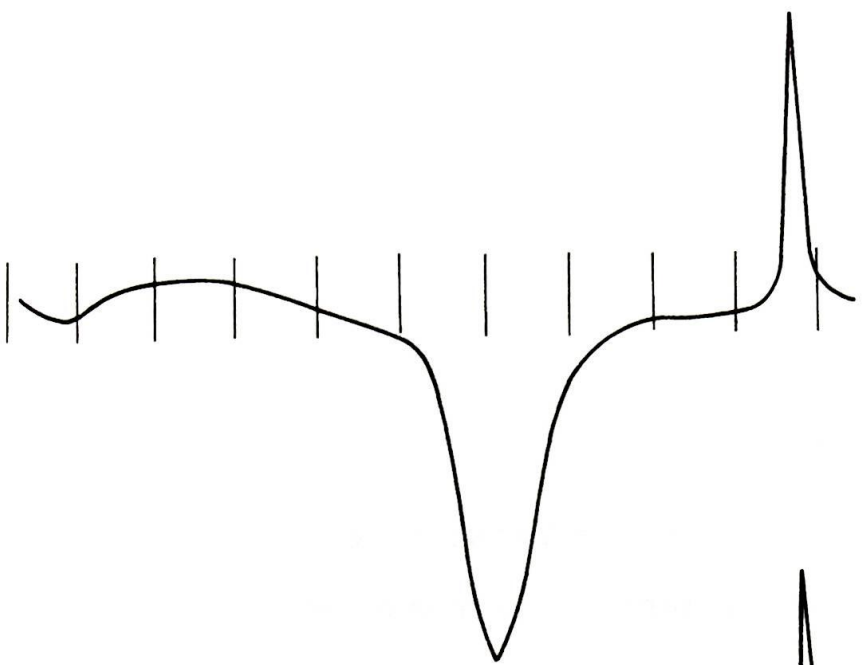
### Figura 13

Termogramas da haloisita de Capão Bonito, da haloisita de Piedade e do caulim do Rio Grande do Norte. As três amostras foram mantidas durante três horas num forno a 110°C antes de sofrerem o processo da análise térmica diferencial. Observa-se neste termograma a ausência do pico característico da reação endotérmica sofrida pela haloisita de Piedade na temperatura da ordem de 100°C, devido à perda da água estrutural. Entretanto, os picos endotérmico a 600°C e exotérmico a 950°C ainda permanecem inalterados. Observa-se ainda que o caulim do Rio Grande do Norte não apresenta a reação endotérmica a 110°C.

MOGRAMAS DE UM CAULIM E DUAS HALOISITAS DO BRASIL

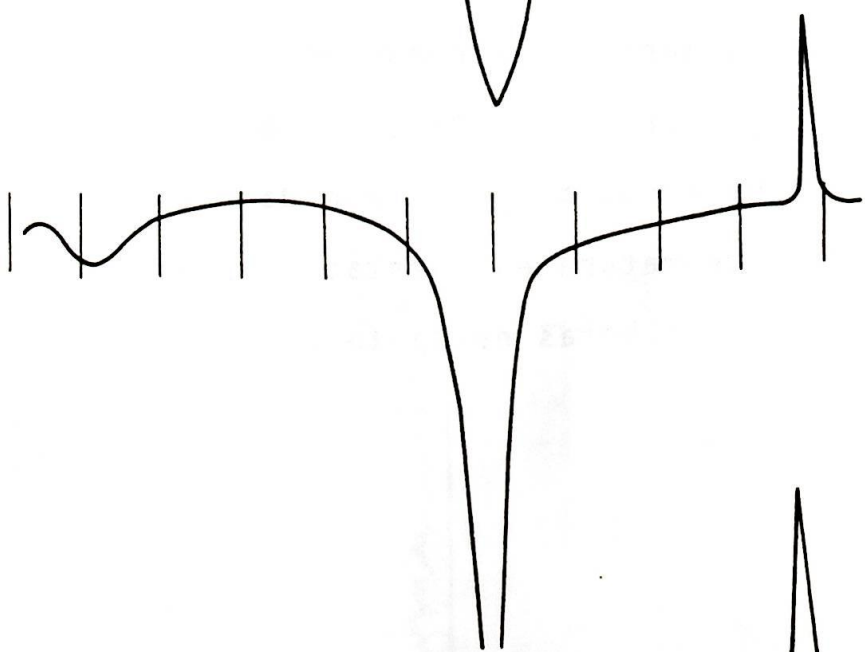


ador  
N.



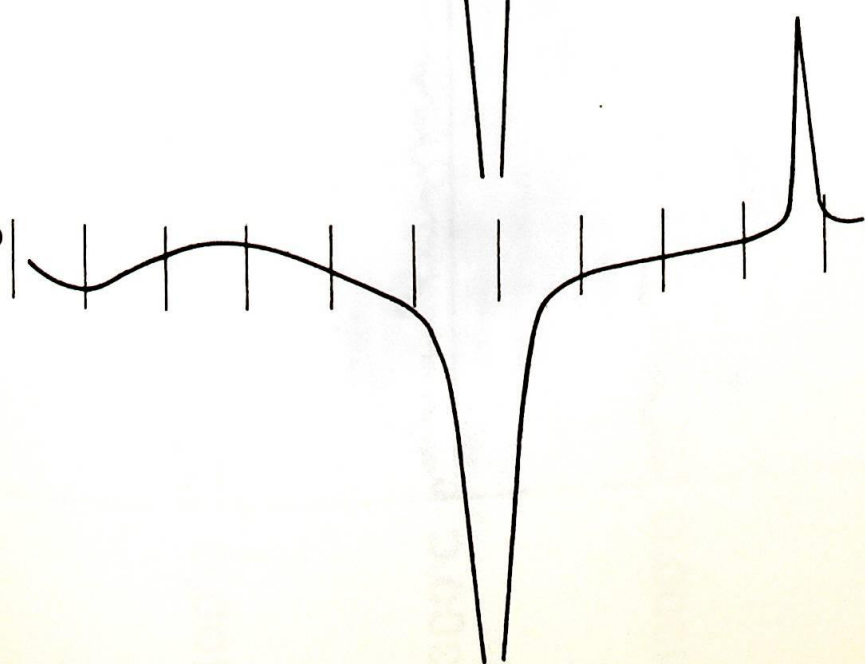
ATD 6905

idade  
S.P.



ATD 6900

o Bonito  
S.P.



ATD 6907

Figura 14

Difratogramas de raios-X do caulim do Rio Grande do Norte, mostrando os picos de mulita (M) e cristobalita (Cr) obtidos a partir de um aquecimento direto da amostra até a temperatura em questão, permanecendo durante três horas nessa temperatura.

RIO GRANDE DO NORTE  
 AQUECIMENTO DIRETO

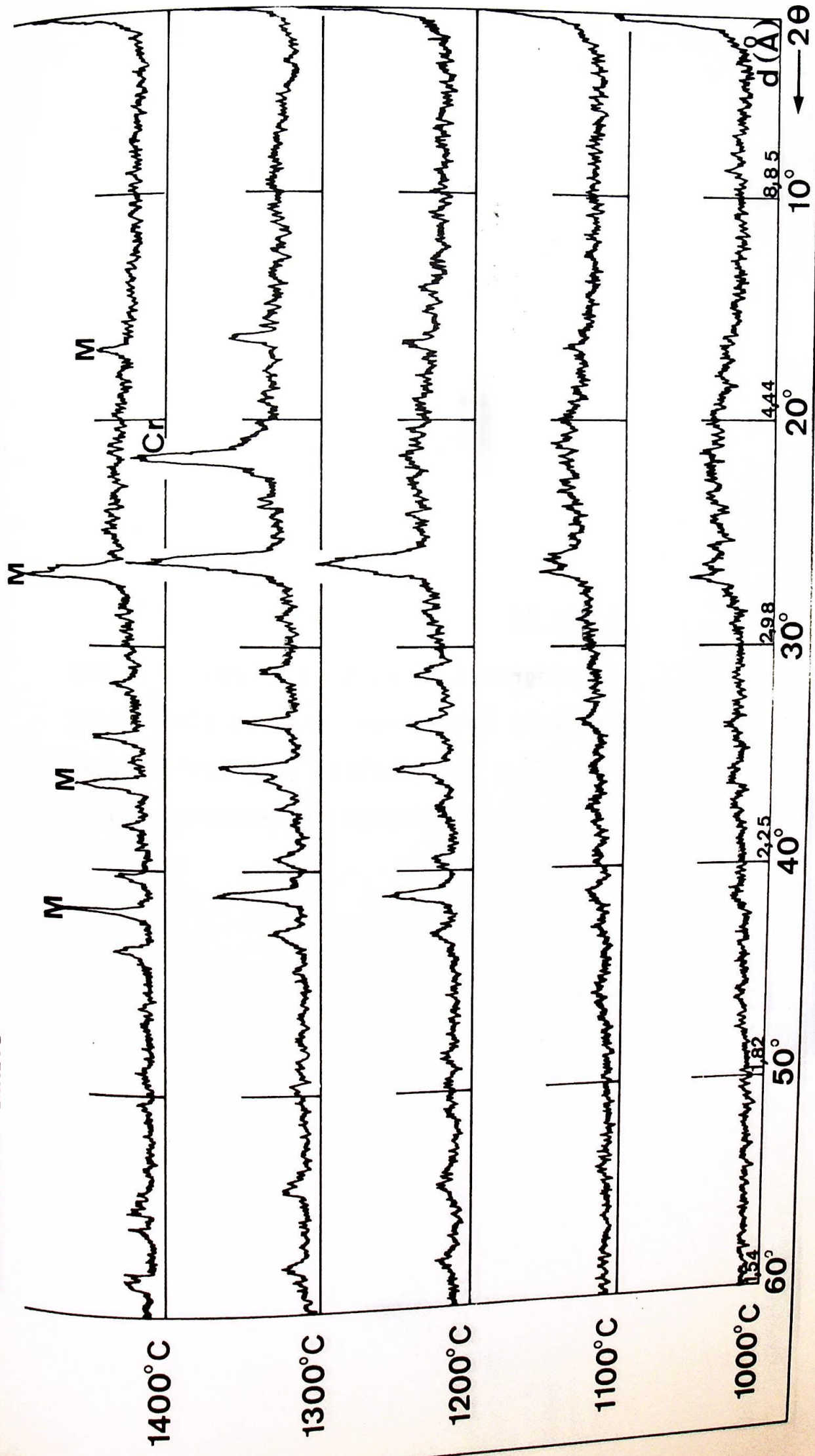
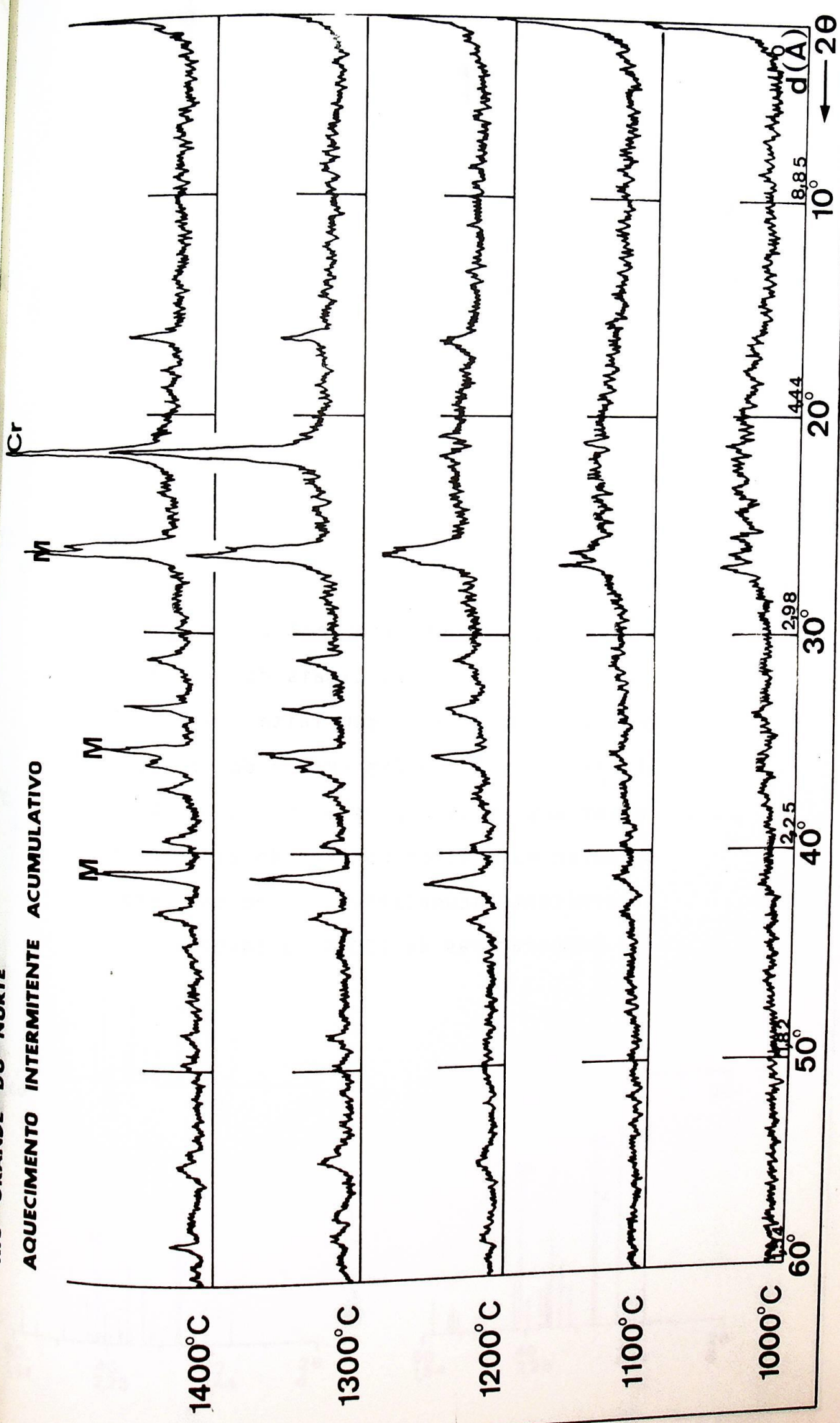




Figura 15

Difratogramas de raios-X do caulim do Rio Grande do Norte, mostrando os picos de mulita (M) e cristobalita (Cr) obtidos a partir de um aquecimento intermitente acumulativo.

RIO GRANDE DO NORTE  
AQUECIMENTO INTERMITENTE ACUMULATIVO



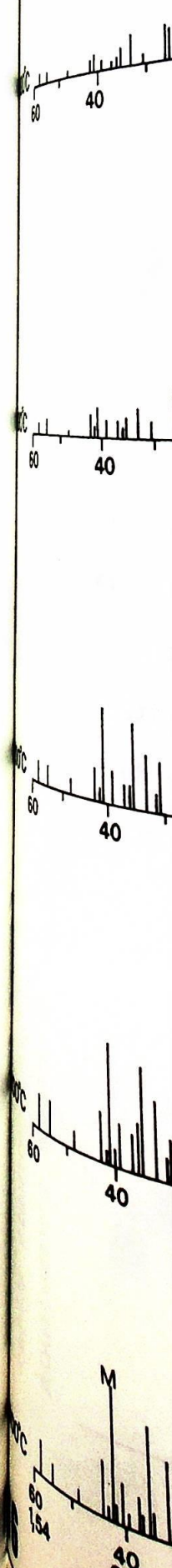


Figura 16

A figura representa esquematicamente as posições dos picos principais dos difratogramas de raios-X da caulinita bem cristalizada (tipo A) do Rio Grande do Norte. Pode ser observado que os picos de mulita se tornaram mais altos no caso do aquecimento intermitente acumulativo, principalmente nas temperaturas de 1300°C e 1400°C.

1100°C

1500°C

1700°C

1900°C

M  
60  
40  
20

# PICOS PRINCIPAIS DOS DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DA CAULINITA DO RIO GRANDE DO NORTE

Aquecimento  
direto

Aquecimento  
intermitente acumulativo

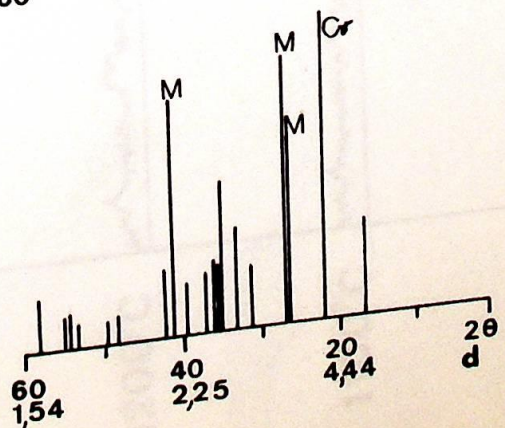
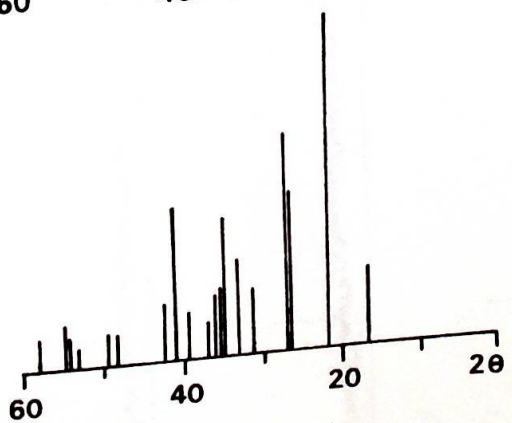
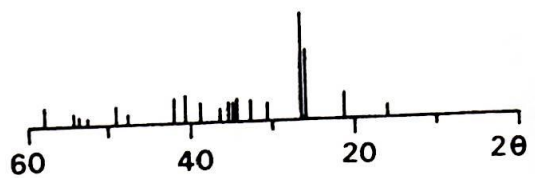
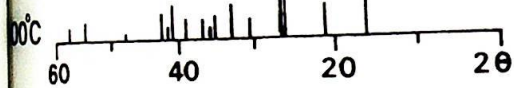
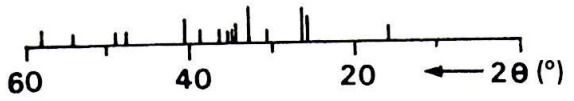


Figura 17

Difratogramas de raios-X da haloisita de Capão Bonito, mostrando os picos de mulita (M) e cristobalita (Cr) obtidos a partir de um aquecimento direto da amostra, até a temperatura desejada, onde permaneceu durante três horas.

AQUECIMENTO DIRETO

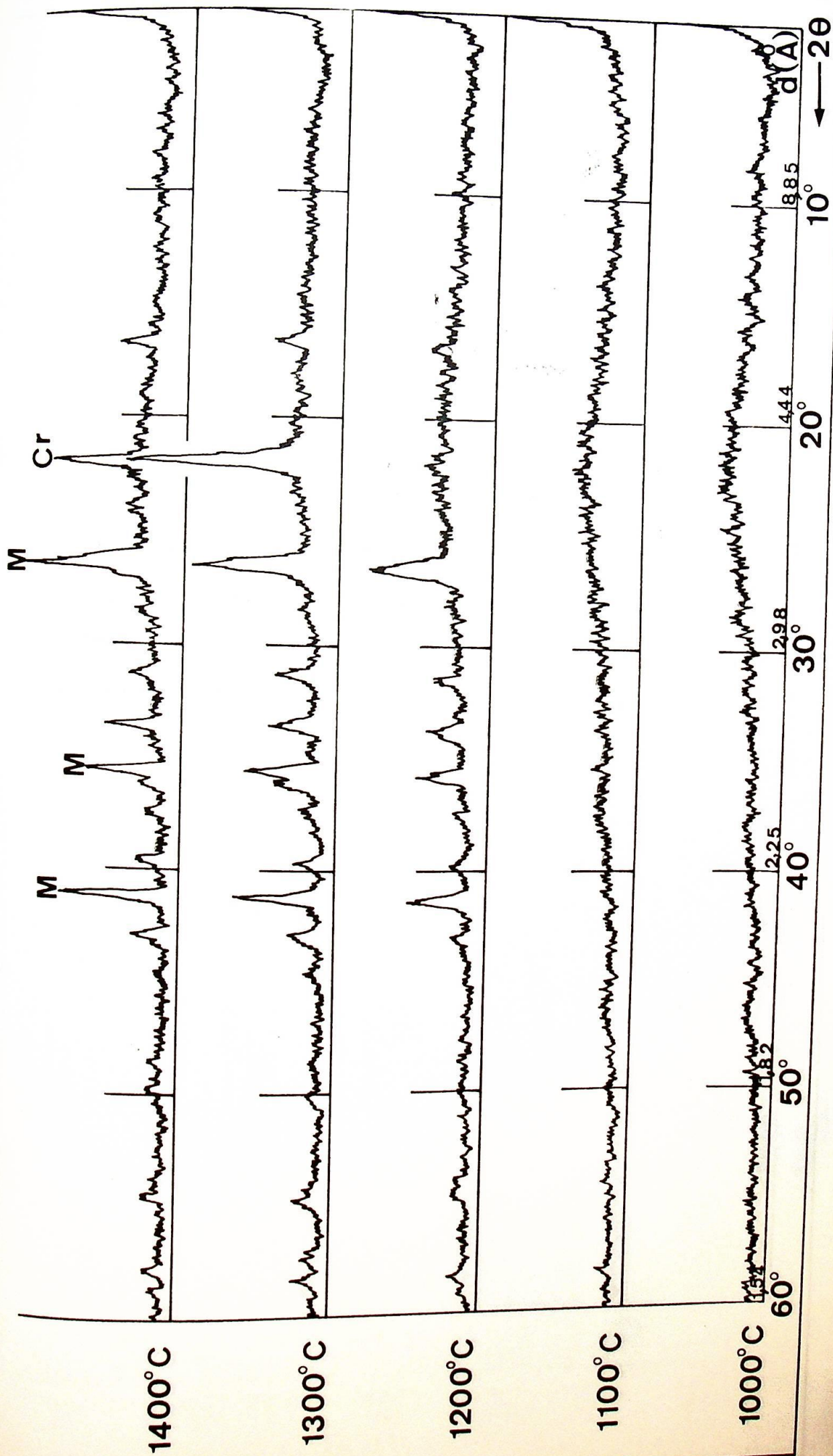


Figura 18

Difratogramas de raios-X da haloisita de Capão Bonito, mostrando os picos de mulita (M) e cristobalita (Cr) obtidos a partir de um aquecimento intermitente acumulativo.

AQUECIMENTO INTERMITENTE ACUMULATIVO

Cr

M

M

M

1400°C

1300°C

1200°C

1100°C

1000°C

60°

50°

40°

30°

20°

10°

← 2θ

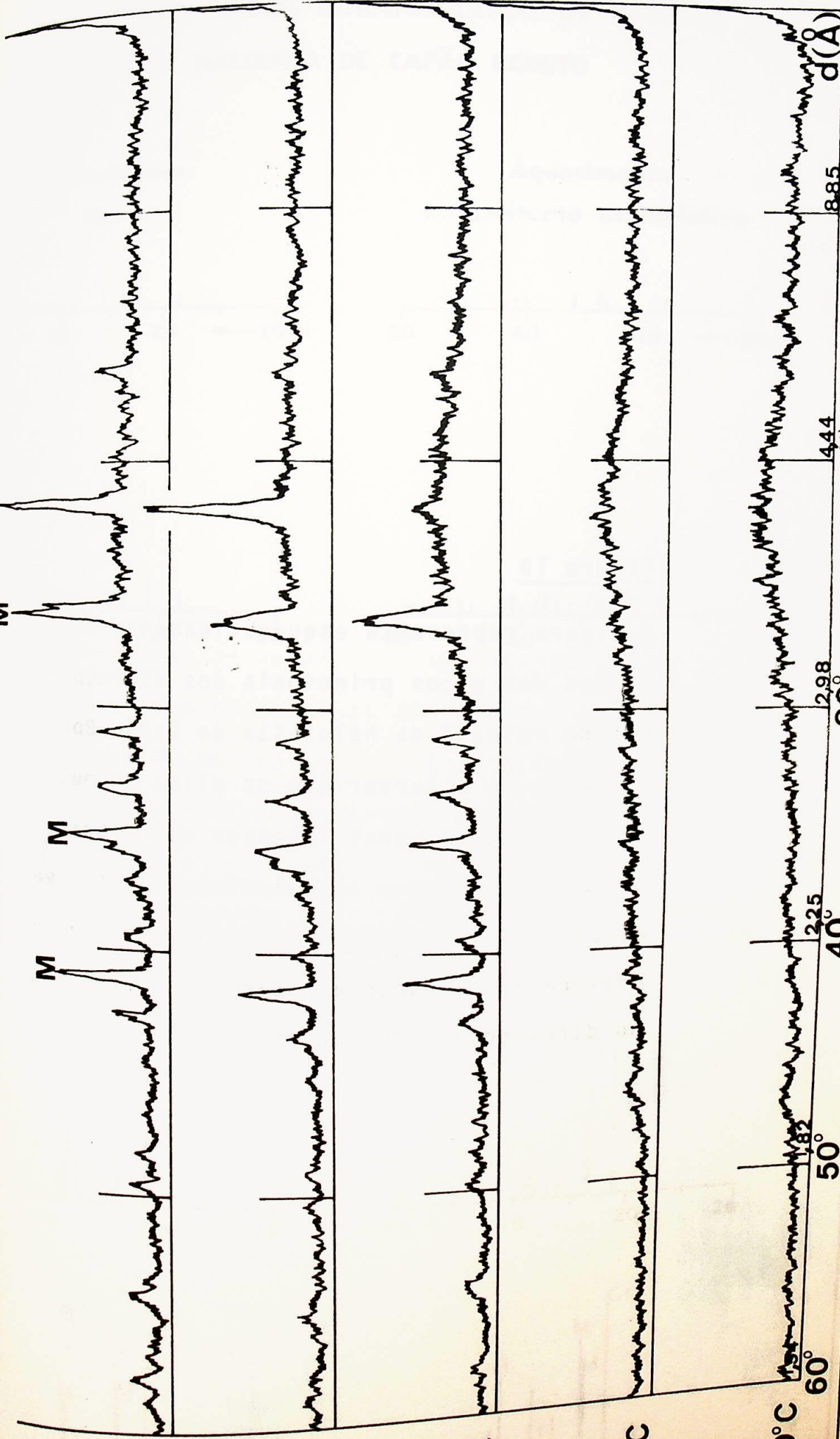




Figura 19

A figura representa esquematicamente as posições dos picos principais dos difratogramas de raios-X da haloisita de Capão Bonito. Pode-se observar que os picos de multa se tornaram menos intensos com o tratamento intermitente acumulativo; nota-se ainda que alguns picos sofreram um pequeno deslocamento quanto à posição que ocupavam no difratograma do aquecimento direto.

# PICOS PRINCIPAIS DOS DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DA HALOISITA DE CAPÃO BONITO

**Aquecimento  
direto**

**Aquecimento  
intermitente acumulativo**

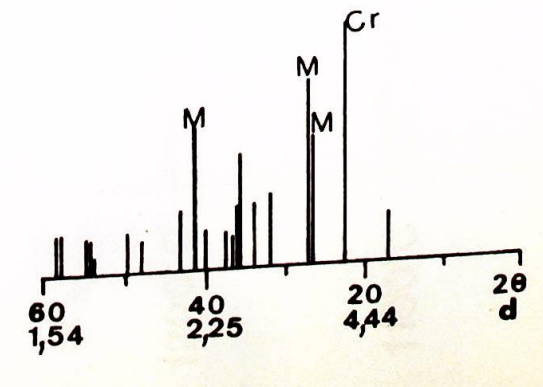
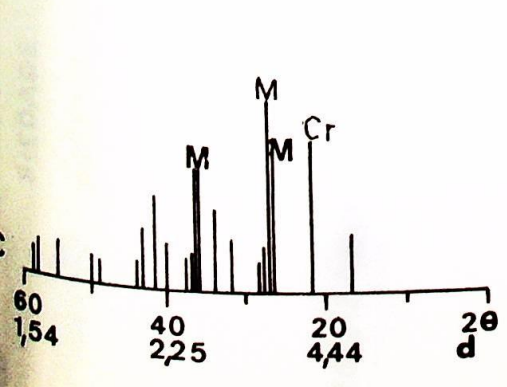
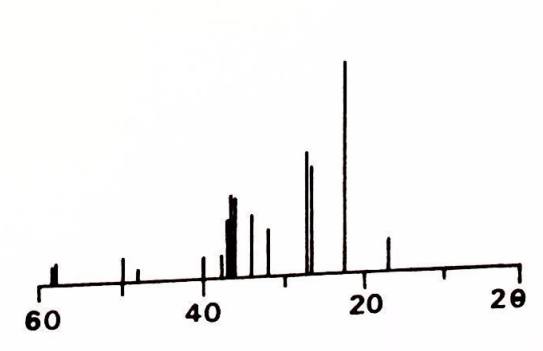
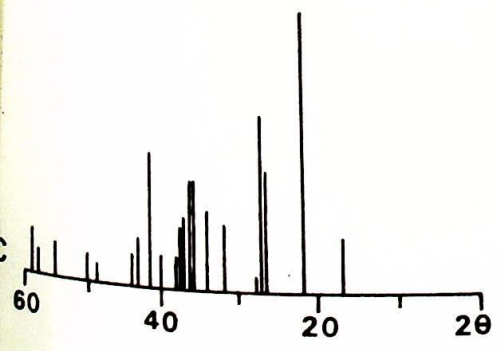
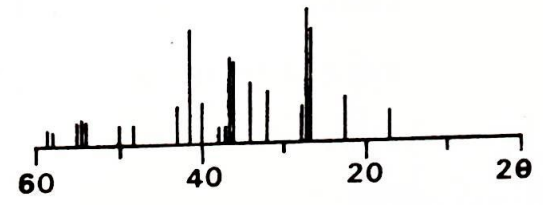
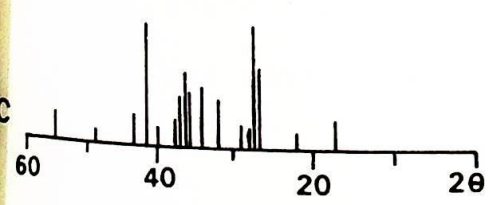
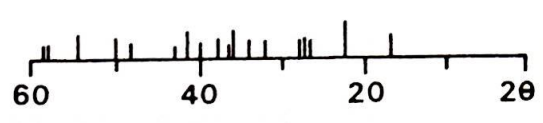
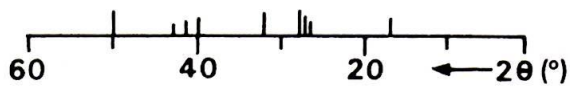
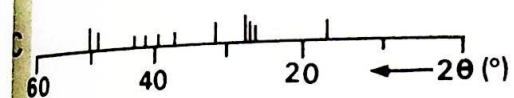


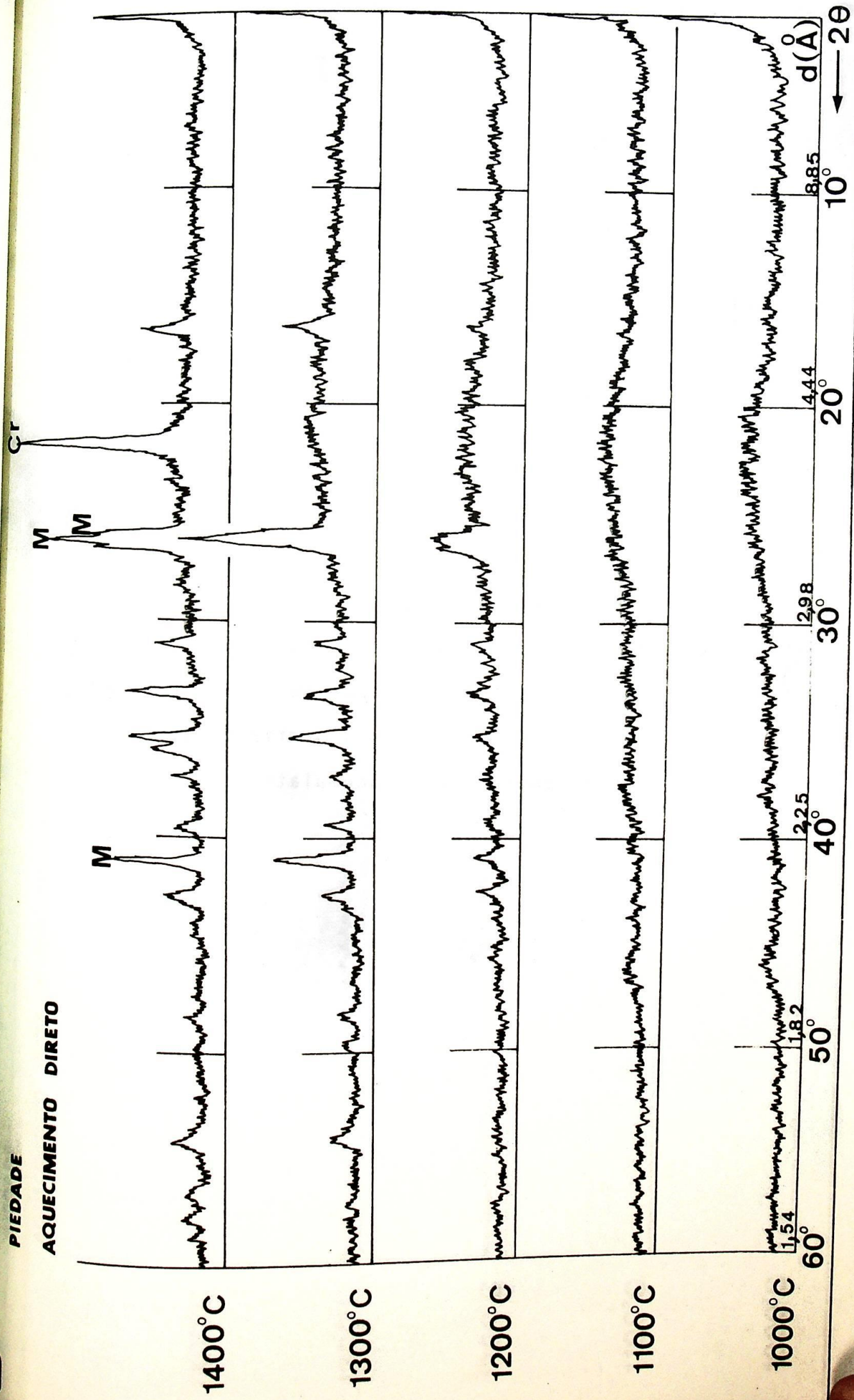
Figura 20

Difratogramas de raios-X da haloisita de Piedade, mostrando os picos de mulita (M) e cristobalita (Cr) a partir de um aquecimento direto da amostra até a temperatura desejada onde permaneceu durante três horas.



PIE DADE

AQUECIMENTO DIRETO



1400°C

1300°C

1200°C

1100°C

1000°C

60° 50° 40° 30° 20° 10° ← 2θ  
1.54 1.82 2.25 2.98 4.44 8.85 d(Å)

Figura 21

Difratogramas de raios-X da haloisita de Piedade, mostrando os picos de mulita (M) e cristobalita (Cr) obtidos a partir de um aquecimento intermitente acumulativo.

AQUECIMENTO INTERMITENTE ACUMULATIVO

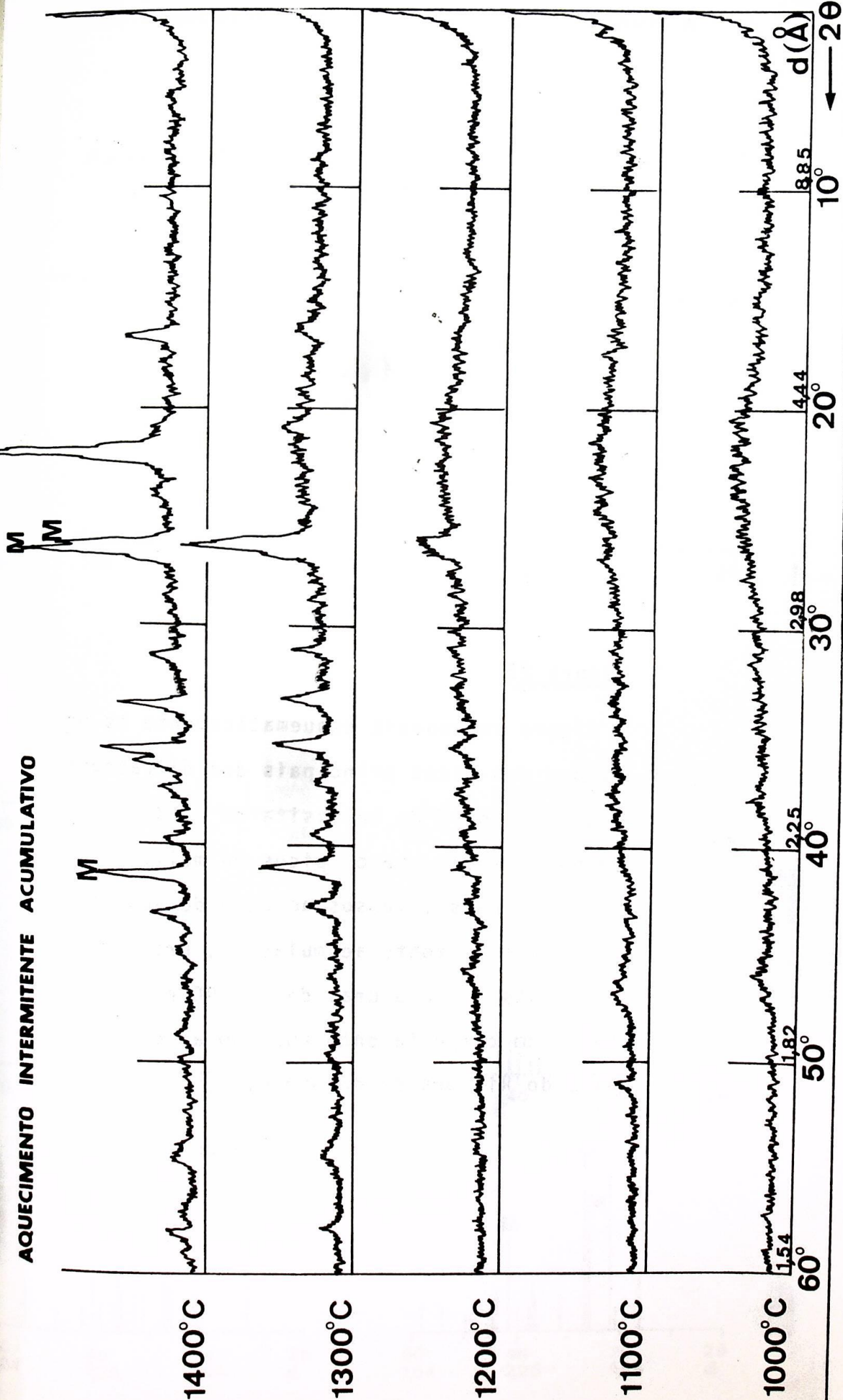


Figura 22

A figura representa esquematicamente as posições dos picos principais dos difratogramas de raios-X da haloisita de Piedade. Pode-se observar que os picos de mulita se tornaram mais intensos no caso do aquecimento intermitente acumulativo, principalmente nas temperaturas de 1300°C e 1400°C, tendo um comportamento análogo ao da caulinita do Rio Grande do Norte.

# PICOS PRINCIPAIS DOS DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DA HALOISITA DE PIEDADE

**Aquecimento  
direto**

**Aquecimento  
intermitente acumulativo**

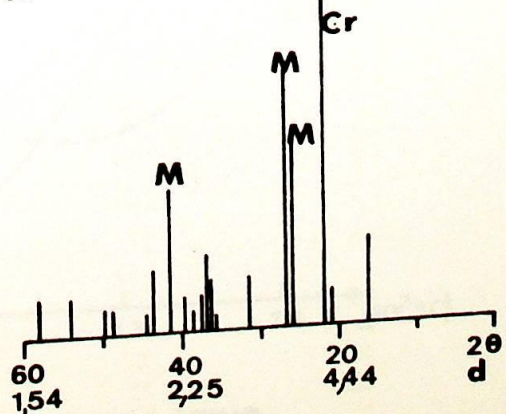
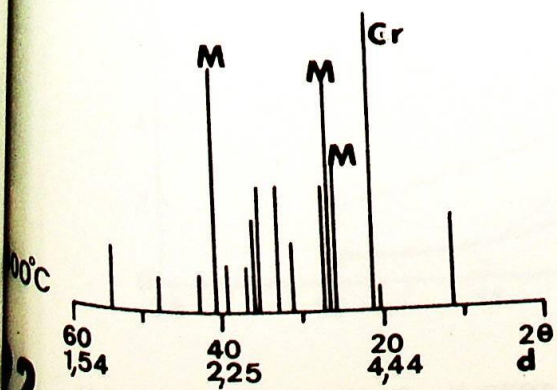
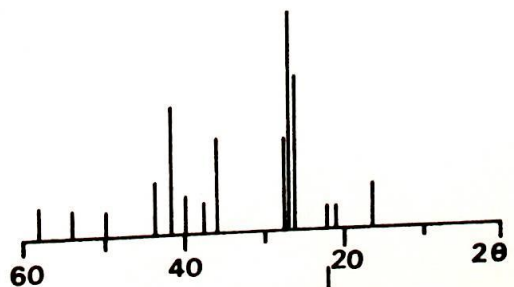
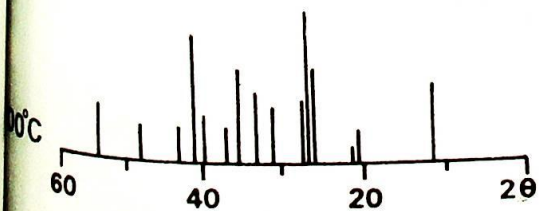
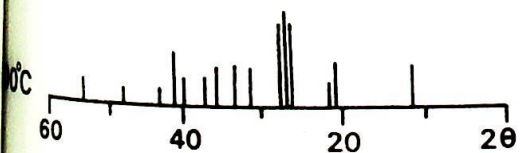
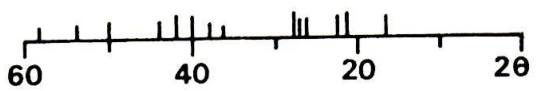
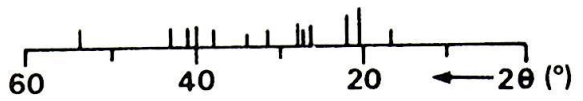




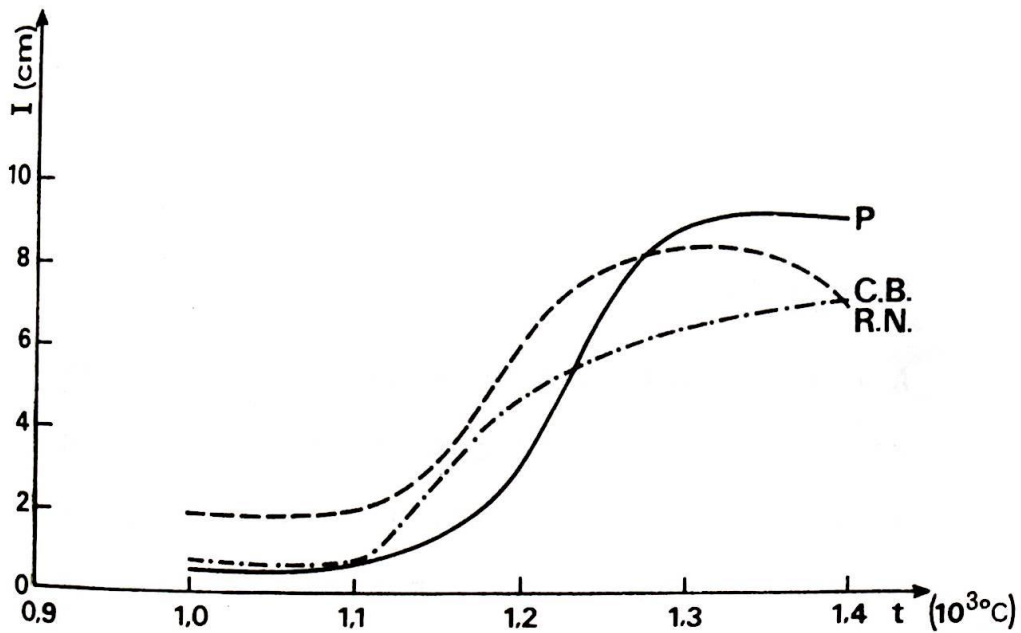
Figura 23

Nesta figura são apresentadas as alturas do pico mais intenso de mulita do caulim do Rio Grande do Norte, da haloisita de Capão Bonito e da haloisita de Piedade, em função da temperatura, tanto para o aquecimento direto como para o aquecimento intermitente acumulativo.

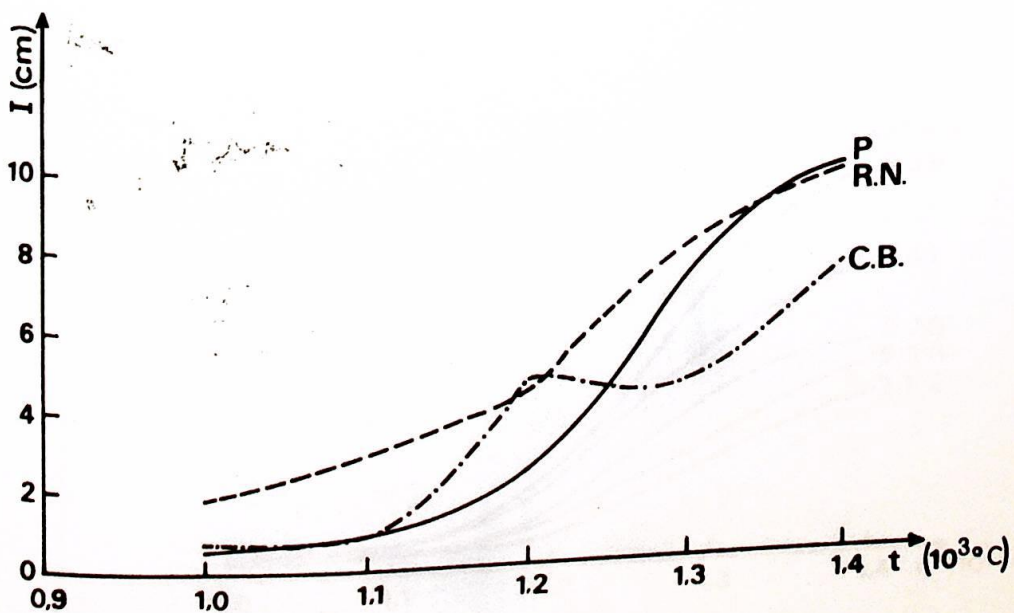
**PICO MAIS INTENSO DE MULITAS**

**EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA**

$$d = 3,38 \text{ \AA}$$



**(a) AQUECIMENTO DIRETO**



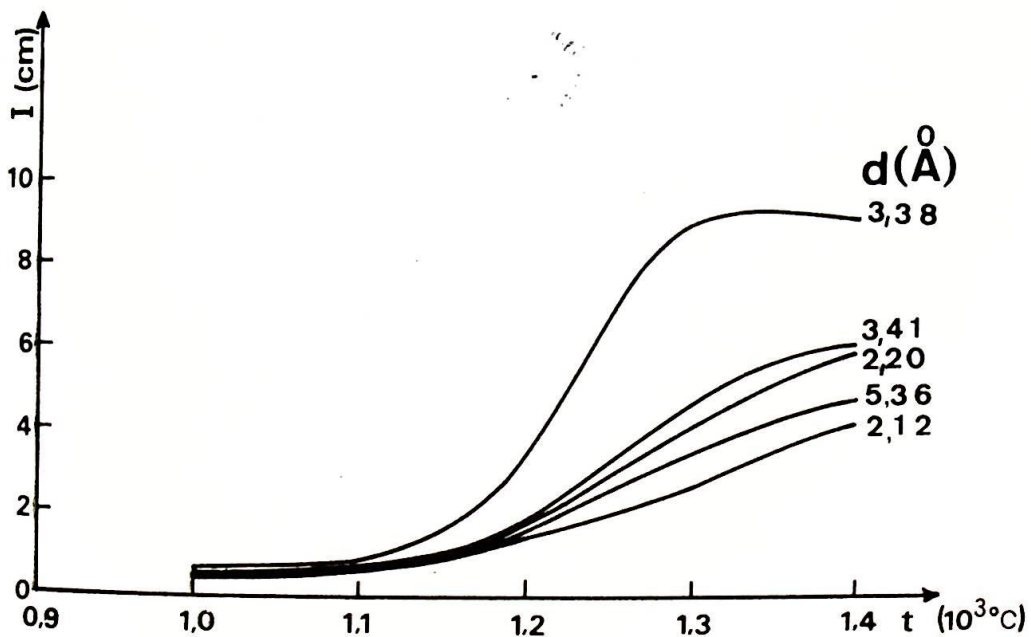
**(b) AQUECIMENTO INTERMITENTE ACUMULATIVO**

Figura 24

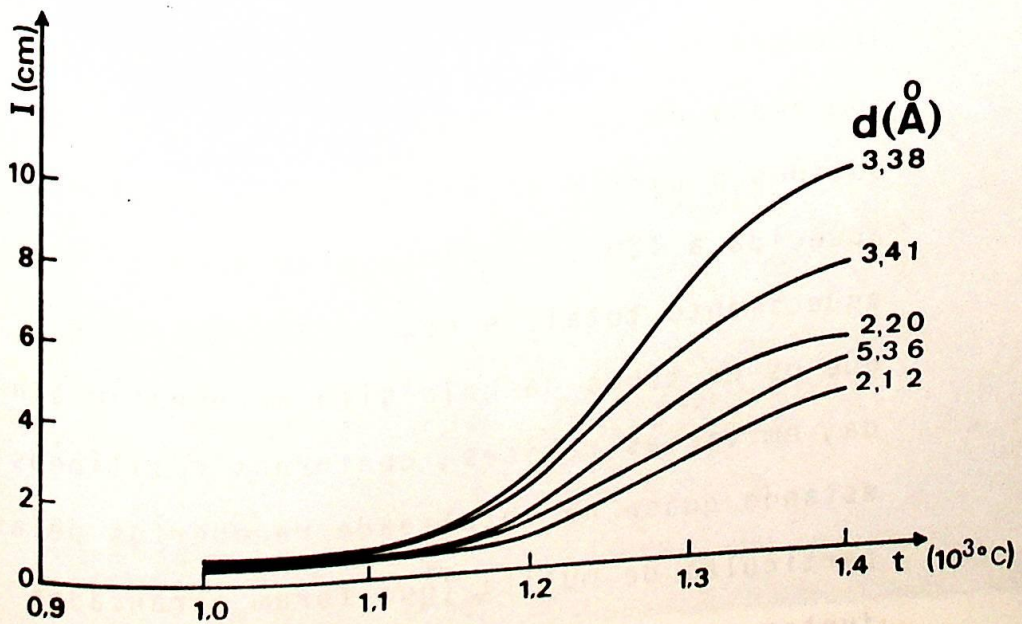
A figura apresenta uma síntese comparativa do comportamento dos cinco picos mais intensos da mulita obtida da haloisita de Piedade, para os aquecimentos direto e intermitente em função da temperatura.



**PICOS MAIS INTENSOS DE MULITA DE PIEDADE  
EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA**



**a) AQUECIMENTO DIRETO**



**(b) AQUECIMENTO INTERMITENTE ACUMULATIVO**

Figura 25

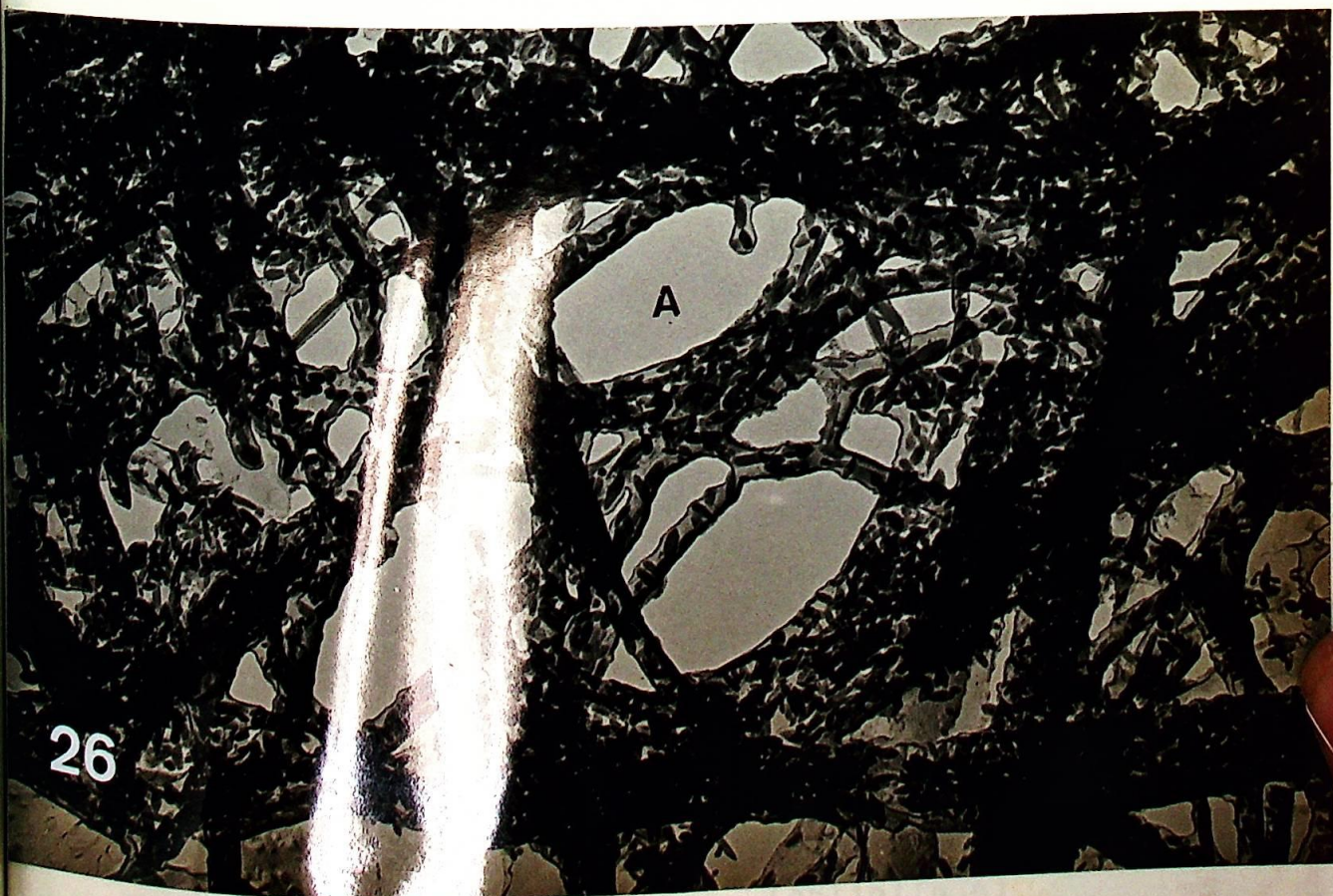
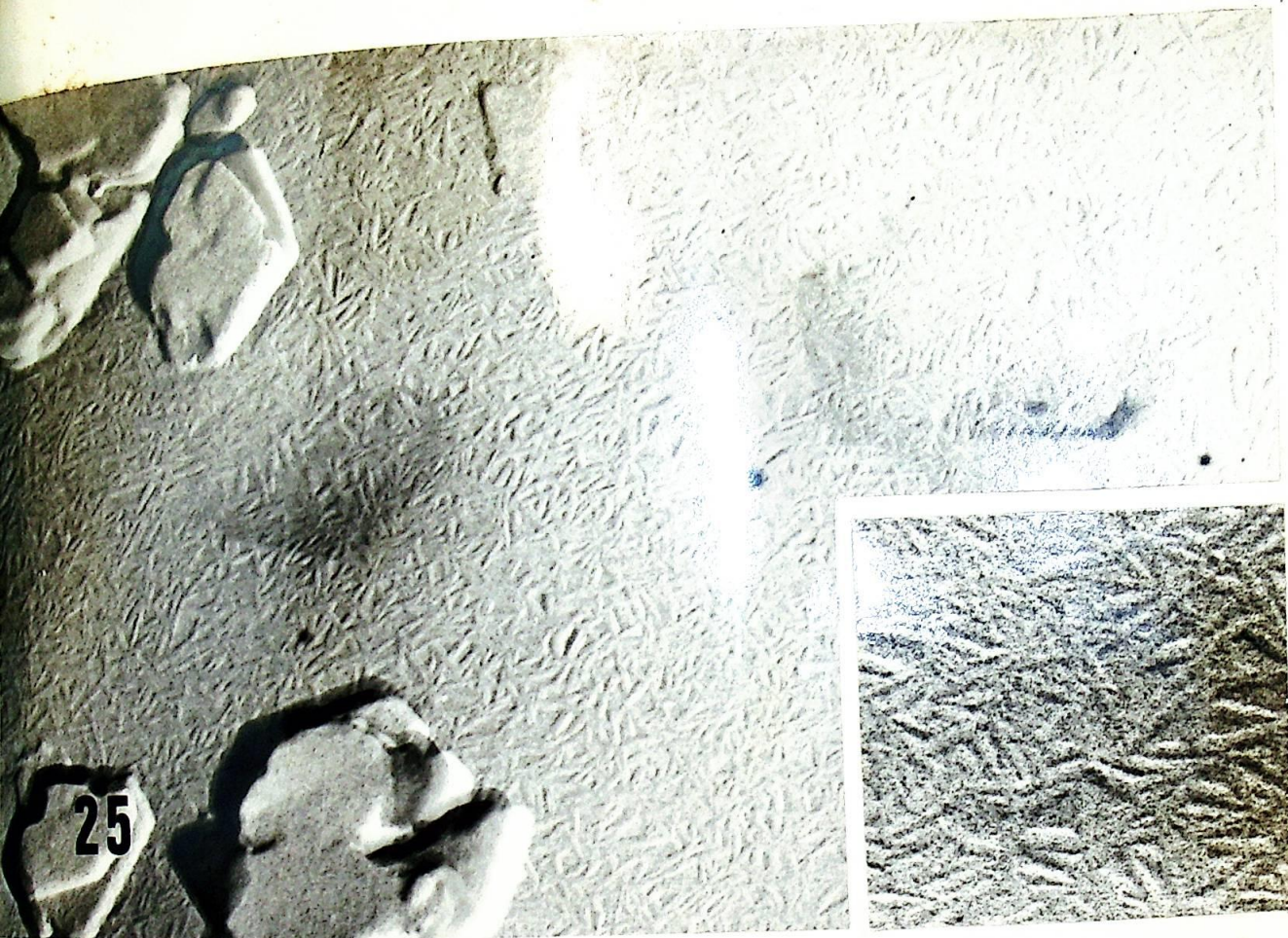
Micrografia eletrônica de uma réplica pré-sombreada de carbono de cristais de mulita obtidos a partir do caulim do Rio Grande do Norte, aquecido a 1050°C, durante dez horas, sendo a velocidade de aquecimento de 200°C/hora. O inset mostra a orientação preferencial dos cristais de mulita que formam entre si ângulos de 120°.

Aumento: 70 000 X.

Figura 26

Micrografia eletrônica de uma réplica pré-sombreada de carbono de cristais de mulita obtidos a partir da haloisita de Piedade, aquecida a 1200°C durante sete horas, num aquecimento total de dez horas. Observar que os ex-tubos da haloisita apresentam ainda, em várias regiões, contornos retilíneos, estando quase na totalidade recobertos pelas partículas de mulita (que foram arrancadas juntamente com a réplica).

Aumento: 35 000 X.



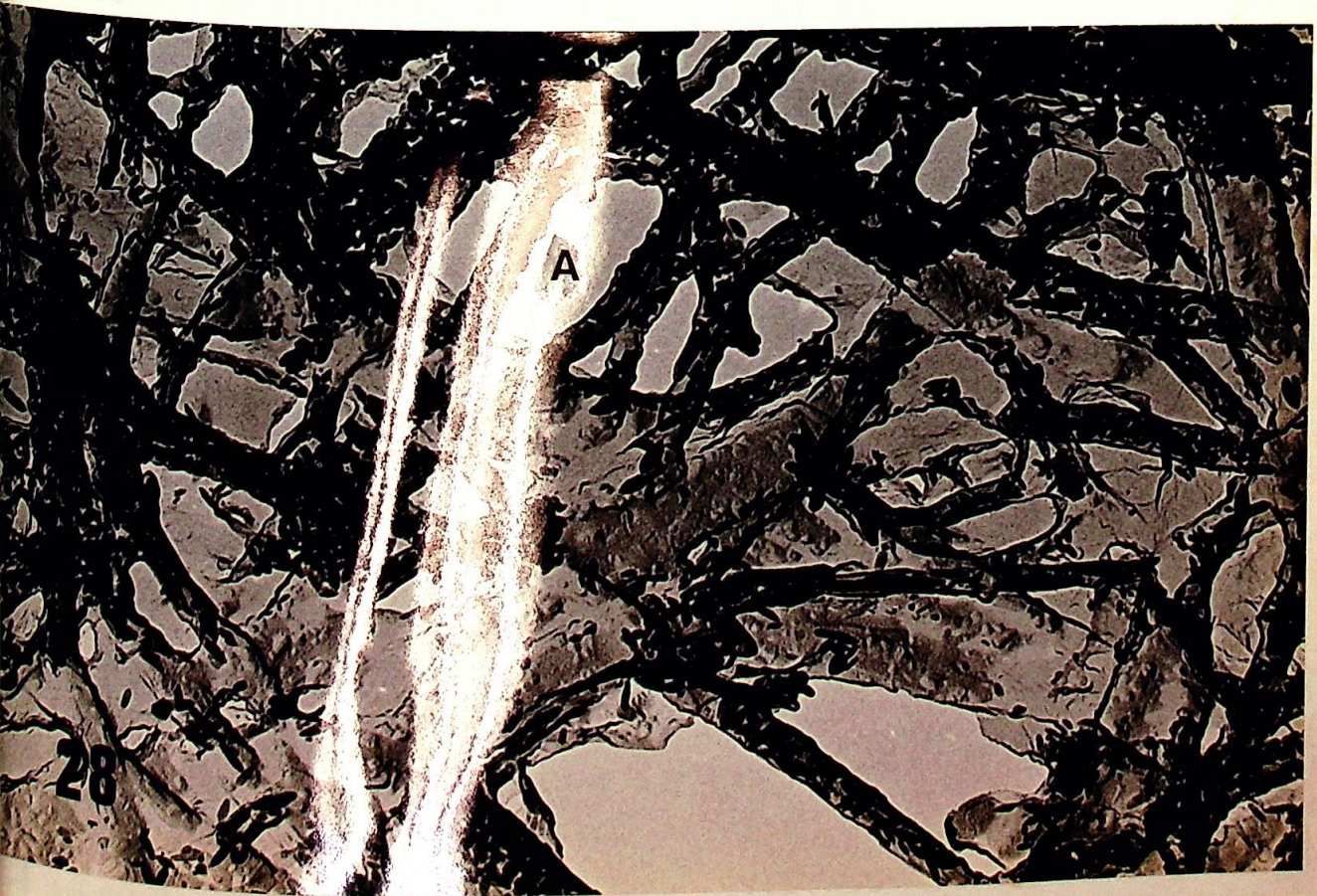
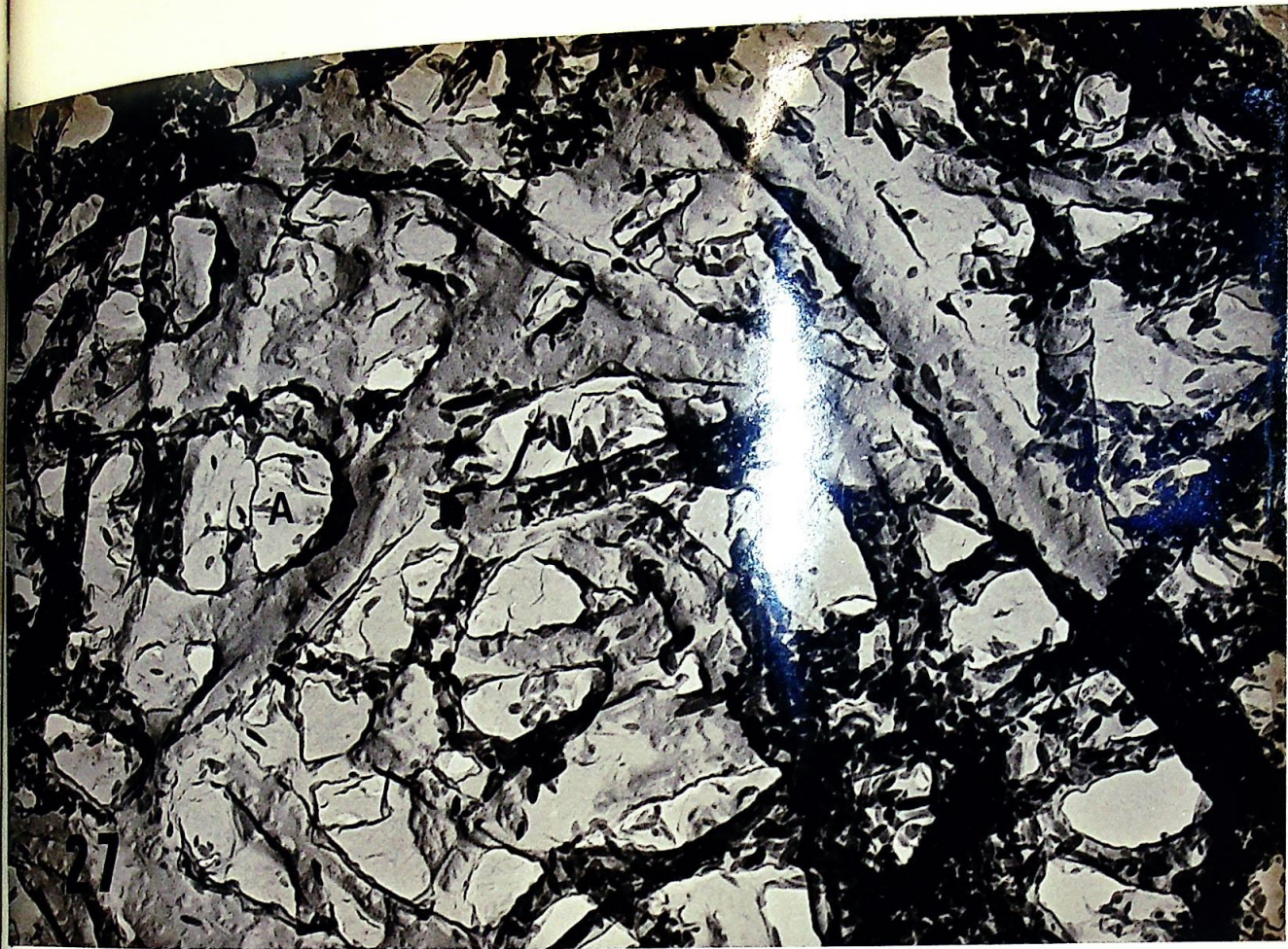
### Figura 27

Micrografia eletrônica de uma réplica pré-sombreada de carbono, de cristais de mulita obtidos a partir da haloisita de Piedade, aquecida a 1200°C durante sete horas, num aquecimento total de dez horas. Observar que os ex-tubos da haloisita apesar de aparecerem retilíneos em alguns lugares, já começam a perder sua forma original, tornando-se arredondados(A). As mulitas aparecem sob a forma de réplica na parte central da micrografia, notando-se porém uma grande região recoberta por pseudo-réplica (cristais de mulita arrancados juntamente com a réplica).

Aumento: 25 000 X.

### Figura 28

Micrografia eletrônica de uma réplica pré-sombreada de carbono, de cristais de mulita obtidos a partir da haloisita de Piedade aquecida a 1200°C. Observar que as mulitas, que recobrem os ex-tubos de haloisita possuem uma forma alongada, sendo mais finas nas extremidades (perfil aproximadamente elíptico).





### Figura 29

Micrografia eletrônica de uma réplica pré-sombreada de carbono de cristais de mulita obtidos a partir da haloisita de Piedade aquecida a 1200°C. Observar os ex-tubos apresentando paredes sinuosas e curvas, dando aos interstícios vazios uma forma arredondada (vide flexa).

Aumento: 35 000 X

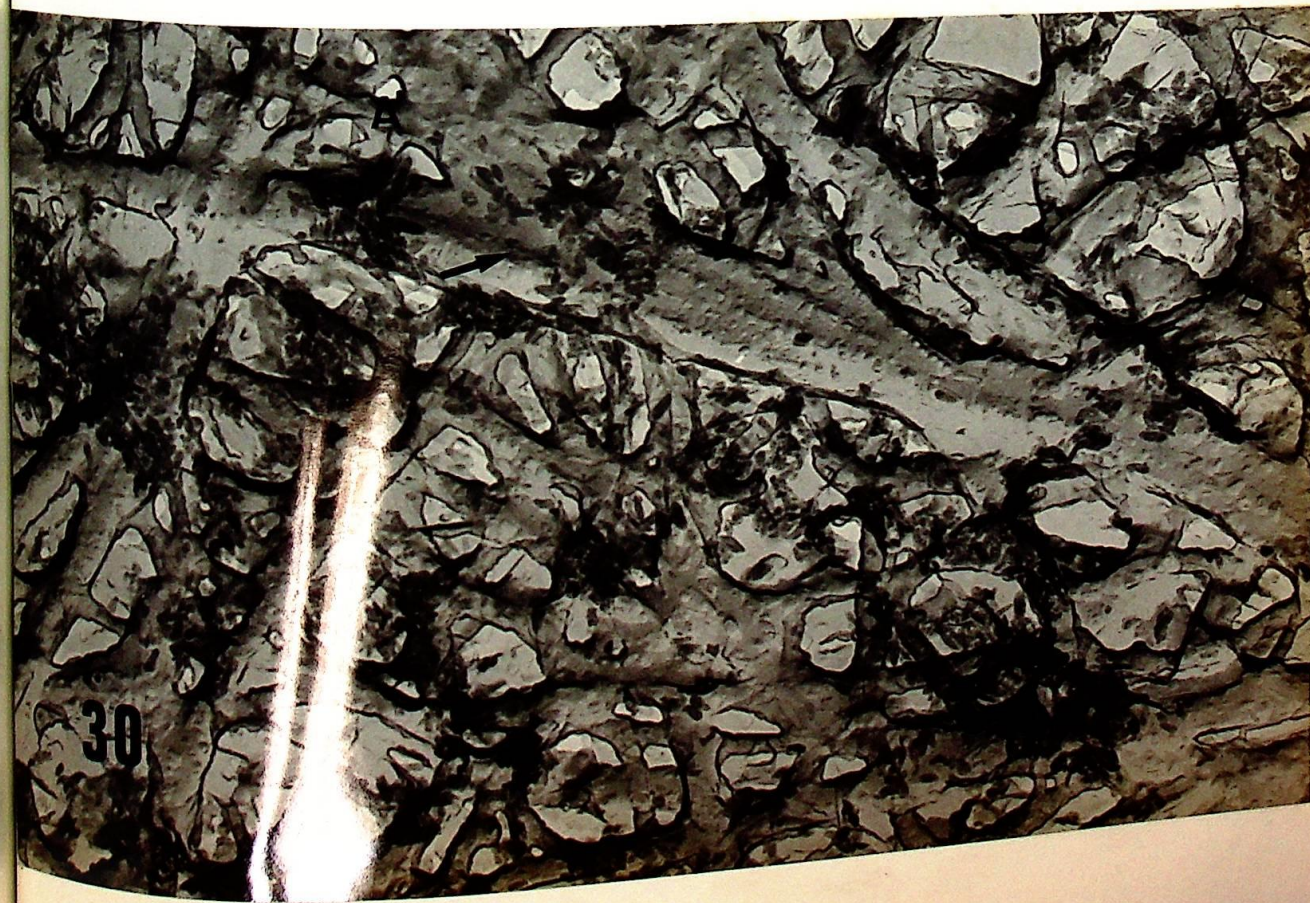
### Figura 30

Micrografia eletrônica de uma réplica pré-sombreada de carbono de cristais de mulita obtidos a partir da haloisita de Piedade aquecida a 1250°C durante três horas, num tempo total de onze horas de aquecimento. Observar a coalescência de várias paredes dos tubos em um cilindro único, achatado, formando um sistema contínuo. Os cristais de mulita (em forma de réplica verdadeira) se dispõem ao longo dos tubos, que continuam a perder suas paredes retilíneas formando interstícios mais arredondados e menores. Grande parte da micrografia é constituída por pseudo-réplica, que aparece como aglomerados de cristais eletronicamente densos.

Aumento: 25 000 X.



29



30

Figuras 31 e 32

Micrografia eletrônica de uma réplica pré-sombreada de carbono de cristais de mulita obtidos a partir da haloisita de Piedade aquecida a 1260°C durante três horas, num tempo total de dez horas e meia de aquecimento. Observar os tubos, que se apresentam bastante alterados e coalescidos. Os cristais de mulita, que apresentam a forma de fitas ou ripas, são muito uniformes quanto às dimensões e se orientam ao longo dos tubos.

Aumento 35 000 X.



### Figura 33

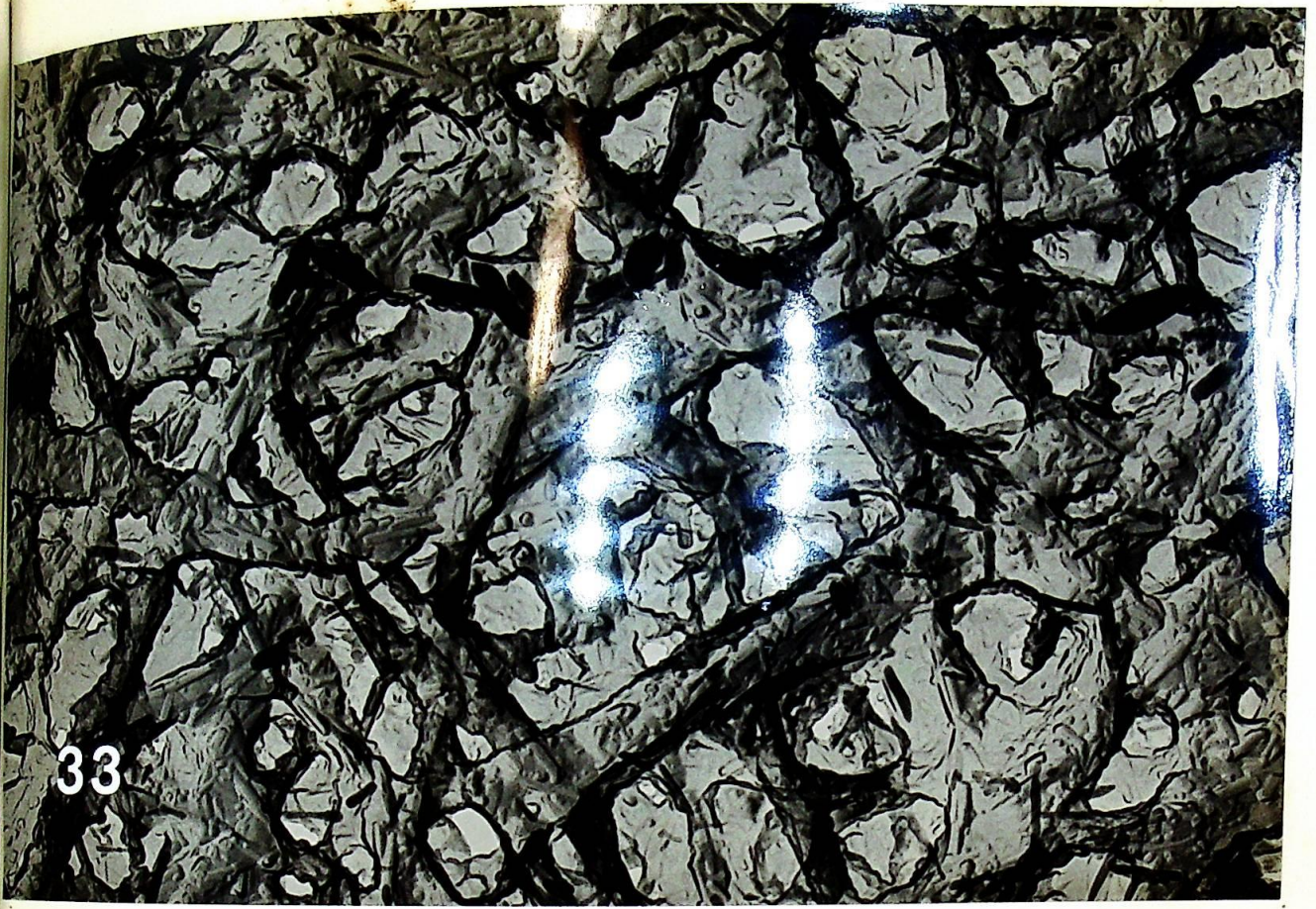
Micrografia eletrônica de uma réplica prē-sombreada de carbono de cristais de mulita obtidos a partir da haloisita de Piedade aquecida a 1260°C por três horas. A forma dos cristais é de fitas ou ripas.

Aumento: 25 000 X.

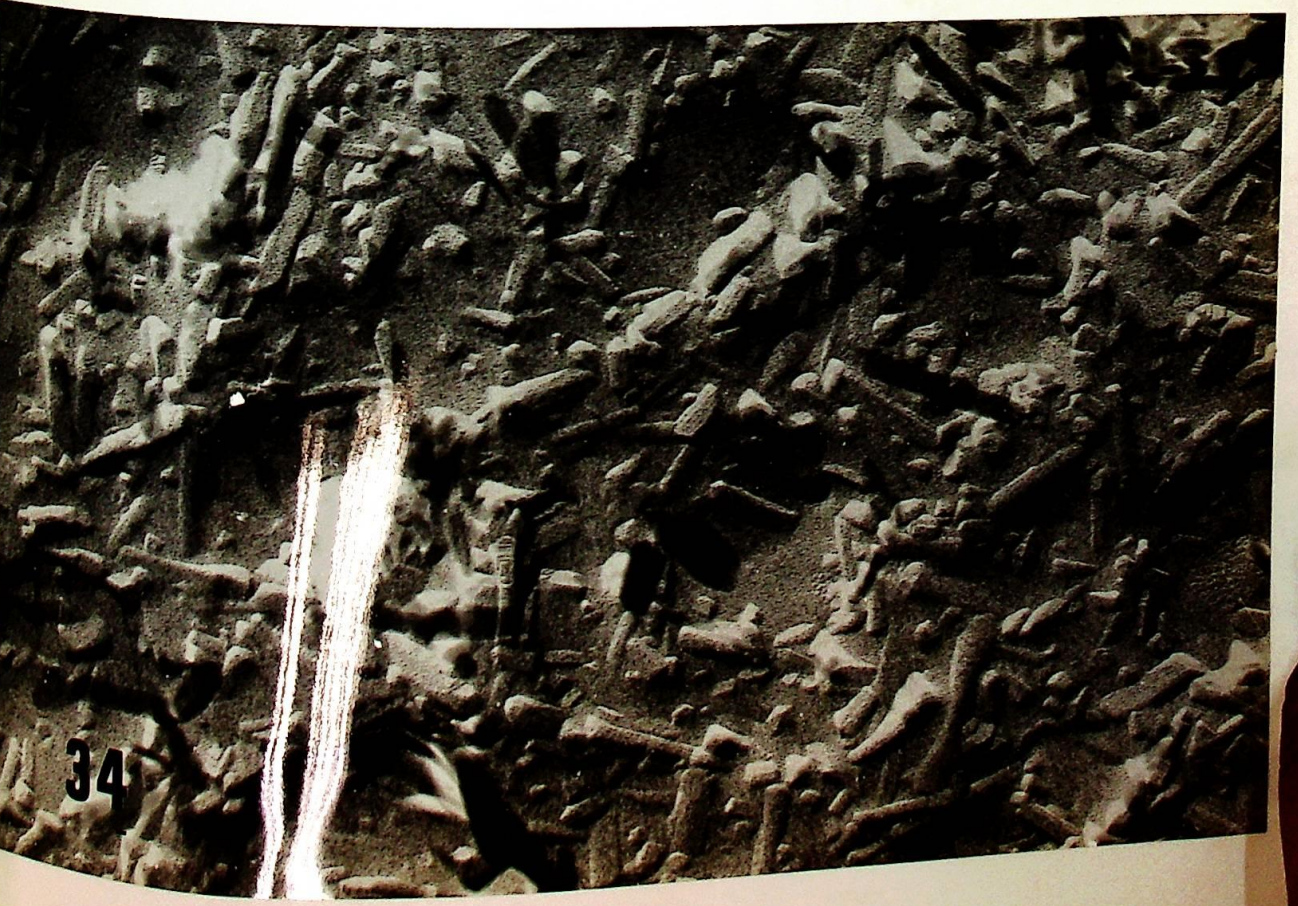
### Figura 34

Micrografia eletrônica de uma réplica prē-sombreada de carbono de cristais de mulita obtidos a partir da haloisita de Piedade aquecida a 1290°C durante sete horas. Os tubos da haloisita original desapareceram, deixando, entretanto, uma sugestão do local onde se encontravam anteriormente. Os cristais de mulita mantêm a forma de fitas ou ripas de perfil retangular, mas as dimensões aumentaram e as partículas já se dispõem formando entre si ângulos de 120°.

Aumento: 45 000 X.



33



34

Figuras 35 e 36

Micrografia eletrônica de uma réplica prē-sombreada de carbono de cristais de mulita obtidos a partir da haloisita de Piedade aquecida a 1300°C durante sete horas, num tempo total de dez horas de aquecimento. Os tubos originais de haloisita não são mais observáveis; é guardada, entretanto, uma lembrança do local onde se encontravam esses tubos, pelos seus interstícios arredondados (A). Observa-se a mesma tendência dos cristais de mulita de se disporem entre si em ângulos de 120°.

Aumentos : 22 500 X e 20 000 X.

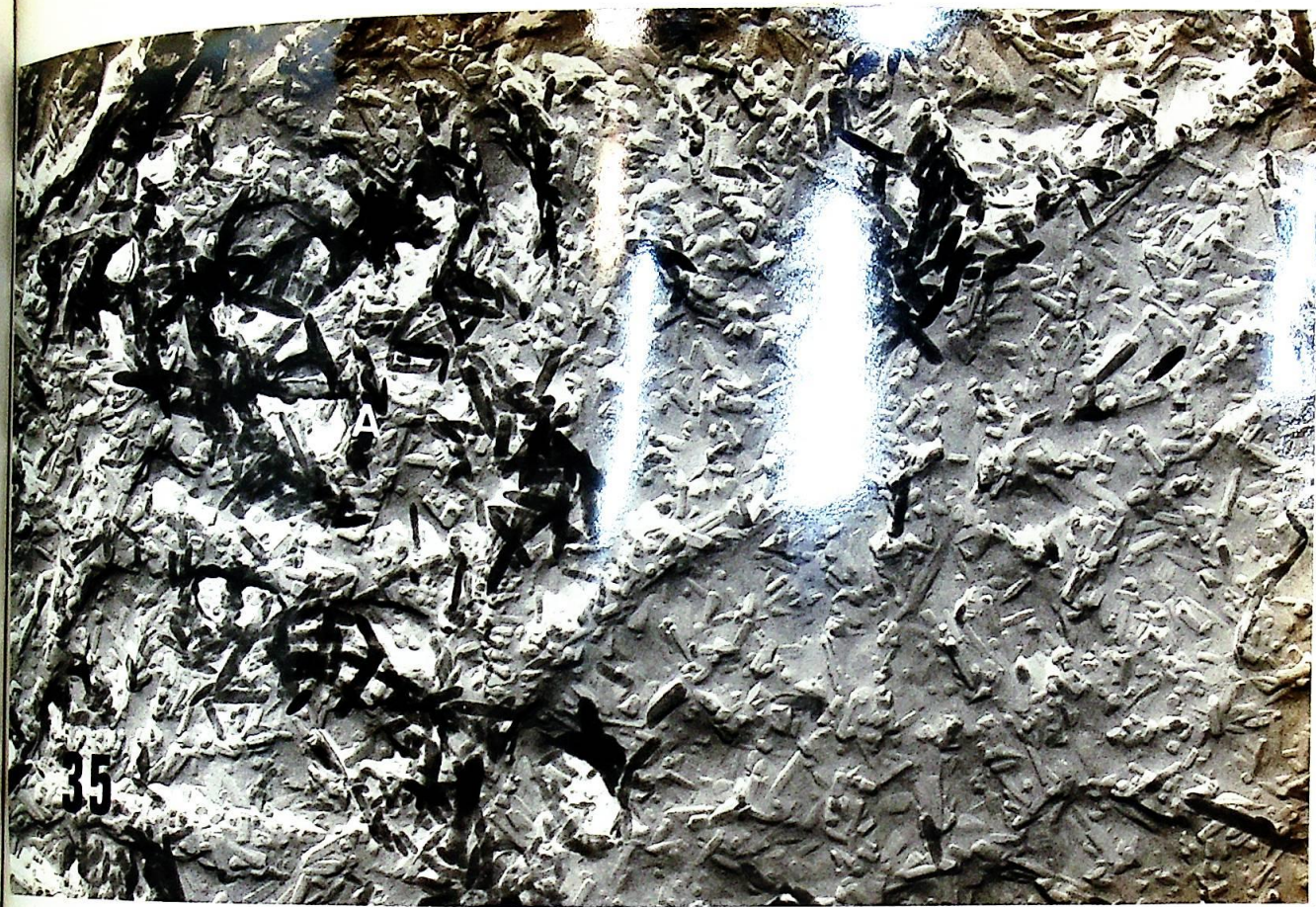




Figura 37

Micrografia eletrônica de uma réplica pré-sombreada de carbono de cristais de mulita obtidos a partir da haloisita de Piedade aquecida a 1300°C por quatro horas num total de dez horas de aquecimento. É bem evidente a forma acicular dos cristais de mulita que aparecem como pseudo-réplica. A disposição das partículas formando entre si ângulos de 120° aparece muito mais frequentemente.

Aumento: 45 000 X.

37



DIMENSÕES DAS PARTÍCULAS DE HALOISITAS E CAULINITAS

TUBOS DE HALOISITAS

AUTOR	DIÂMETRO MÉDIO ( $\mu\text{m}$ )	COMPRIMENTO MÉDIO ( $\mu\text{m}$ )	PROCEDÊNCIA
Bates <sup>(75)</sup>	0,0440	0,2220	Wendover, Utah
Bates	0,0470	0,1850	New Park, Utah
Bates	0,0510	0,2400	Dragon Mine, Utah
Bates	0,0850	0,3290	Taylor's Ridge, Ga.
Bates	0,0960	0,4590	Raddatz Deposit, Utah
Bates	0,1090	0,5190	Clayton, Texas
Bates	0,1230	0,4690	Gusher Knob, N.C.
Bates	0,1320	0,7460	Dodge, Texas
Bates	0,1750	1,0690	Fox, Utah
Campos <sup>(+)</sup>	0,08	0,92	Capão Bonito, S.P.
Campos <sup>(+)</sup>	0,40	>13,50	Piedade, S.P.

PLACAS DE CAULINITAS

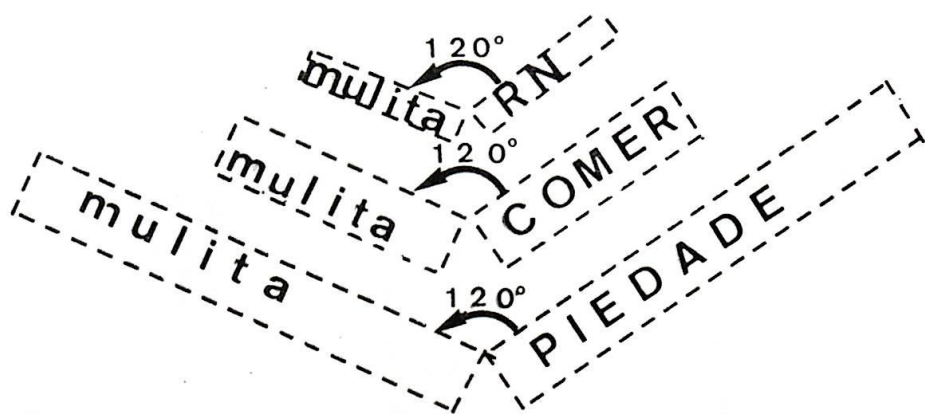
AUTOR	DIÂMETRO ( $\mu\text{m}$ )	NATUREZA
Comer <sup>(63)</sup>	0,02 - 0,42	mal cristalizada
Comer	0,3 - 30	mal cristalizada
Comer	5 - 40	bem cristalizada
Comer	$0,5 \cdot 10^3$ - $1 \cdot 10^3$	bem cristalizada
Campos <sup>(+)</sup>	0,55 - 0,72	bem cristalizada (RN)

AUTOR	ARGILO-MINERAL	NATUREZA/TEMPERATURA	DIÂMETRO ( $10^{-2} \mu\text{m}$ )	COMPRIMENTO ( $10^{-2} \mu\text{m}$ )
Comer (63)	caulinita	MC/1100°C	2,2 - 4,4	6,5 - 20
Comer	caulinita	MC/1100°C	2,8 - 5,6	8,3 - 28
Comer	caulinita	BC/1100°C	2,8 - 8,3	8,3 - 33
Comer	caulinita	BC/1100°C	1,4 - 2,8	8,3 - 28
Campos (+)	caulinita (RN)	BC/1050°C	1,0 - 4,0	2,5 - 25
Campos	haloísita (CB)	-	-	-
Campos (++)	hal. Piedade	1200°C	1,8 - 5,9	4,1 - 16
Campos	hal. Piedade	1260°C	2,9 - 8,7	12 - 66
Campos	hal. Piedade	1290°C	2,2 - 8,8	9,9 - 40
Campos	hal. Piedade	1300°C	2,2 - 7,7	8,8 - 73

(+) Veja esta Dissertação pag. 36 MC = mal cristalizada

(++) Veja figura 41 BC = bem cristalizada

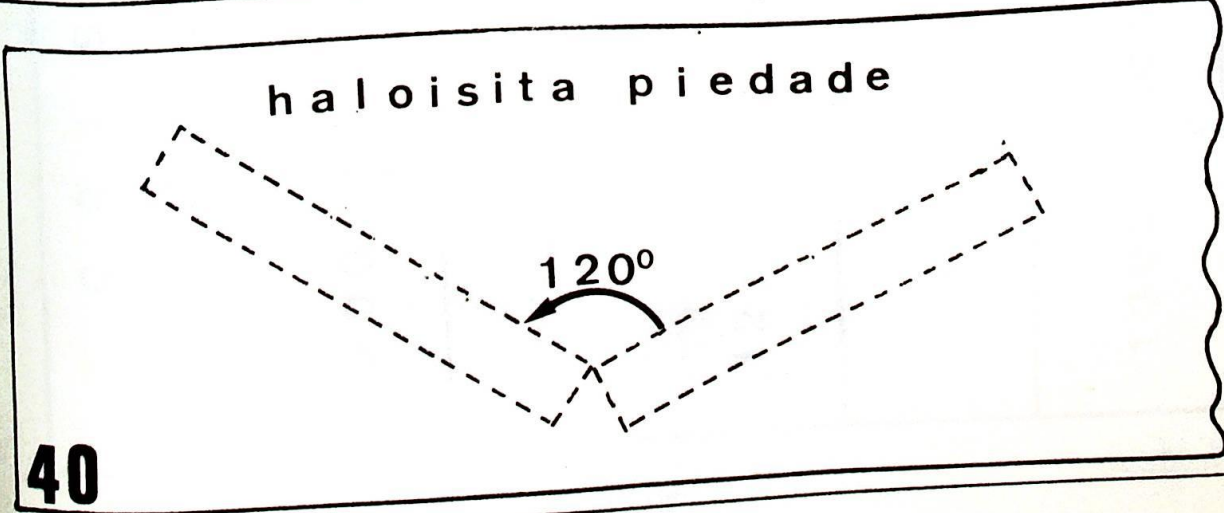
ESQUEMA COMPARATIVO DOS  
TUBOS DE HALOISITA E DE  
CRISTAIS DE MULITA







haloisita  
wendover

haloisita capão bonito

haloisita fox



C R I S T A L I S D E M U L T I T A				
Temperatura (°C)	Comprimento (10 <sup>-2</sup> µm)	Diâmetro (10 <sup>-2</sup> µm)	Forma	Disposição
<1200	Não há formação de mulita			
1200	4,1 - 16	1,8 - 5,9	 elíptica	ao acaso
1260	12 - 66	2,9 - 8,7	 fitas ou ripas de	paralela ao tubo
1290	9,9 - 40	2,2 - 8,8	 perfil re-tangular	preferencial 120°
1300	8,8 - 73	2,2 - 7,7	 acicular	preferencial 120°